

ПРОГРАММА

для сдачи кандидатского экзамена по
специальности 02.00.04 физическая
химия

Основы химической термодинамики.

Термодинамические системы и термодинамический метод их описания. Нулевой закон термодинамики. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Теплоемкости. Калорические и термические величины. Обратимые и необратимые процессы. Уравнения состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса.

Теплота и работы различного рода. Вычисление работы расширения для различных процессов и различных газов. 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 Кирхгофа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Энергии химических связей. Оценки теплот химических реакций по энергиям связей и область применимости подобных расчетов.

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. Понятие о методе Каратеодори. Абсолютная температура.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированной системы и направление процесса.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса и их свойства. Уравнение 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.

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. Современная запись закона действия масс. Роль коэффициентов активности.

Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Термодинамическая трактовка понятия о химическом сродстве. 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 химических реакций.

Зависимость константы равновесия реакции от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции и 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. Виды адсорбции. Локализованная и де локализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнения Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод. Условия применимости уравнения Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Гиббсовская адсорбция.

Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра - Эммета - Теллера (БЭТ). Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов.

Фазовые равновесия. Растворы.

Гетерогенные равновесия без химических реакций. Условия фазового равновесия. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса, его вывод. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клайперона - Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода. Кривые давления пара.

Фазовые переходы второго рода. Уравнение Эрнфеста, его вывод и применение.

Однокомпонентные системы и их диаграммы состояния (примеры). Анализ хода линий диаграммы на основе уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Полиморфные фазовые превращения, энантиотропия и моноклотропия (примеры).

Двухкомпонентные системы и их диаграммы состояния. Перитектическое превращение. Криогидраты. Основные принципы физико-химического анализа. Дальтонида и бертолида.

Трехкомпонентные системы и их диаграммы состояния. Закон распределения. Экстракция.

Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Термодинамические свойства газовых смесей. Идеальные растворы.

Термодинамическая классификация растворов. Функции смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, строго регулярные растворы и их свойства.

Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных (для бинарных систем). Уравнение Гиббса - Дюгема.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля. Идеальные жидкие растворы и их определение. 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.

Растворимость в идеальных и предельно разбавленных растворах. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Зонная плавка и ее практическое применение.

Осмотические явления. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Осмотические и мембранные равновесия в растворах.

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.

Элементы статистической термодинамики.

Механическое описание системы. Микро- и макросостояние системы. Фазовые Г- и μ -пространства. Функции распределения Максвелла и Максвелла - Больцмана. Их использование для вычисления средних скоростей и энергий идеального газа. Законы распределения Максвелла - Больцмана, Ферми - Дирака и Бозе - Эйнштейна.

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

Каноническая функция распределения Гиббса. Статистические выражения для основных термодинамических функций - внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Их вычисление через суммы по состояниям. 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.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие энтропии внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные вращательным движением. Орто- и пара- водород и их термодинамические свойства. Замораживание вращательной степени свободы на примере H_2 . Зависимость 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, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса обусловленные колебательным движением. Замороженные колебательные степени свободы и их свойства.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Точечные дефекты кристаллических решеток. Вакансии. Междоузельные частицы. Равновесные и неравновесные дефекты решеток. Сумма по состояниям и термодинамические свойства кристаллов с различными видами точечных дефектов. Нестехиометрические соединения и их термодинамические свойства. "Дальтониды" и "бертолиды" и их свойства.

Элементы линейной термодинамики неравновесных процессов.

Описание необратимых процессов в термодинамике. Потоки. 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.

Потоки при совместном действии нескольких сил. Соотношения взаимности Онзагера и их применения в линейной термодинамике необратимых процессов. Термодиффузия и ее описание методами термодинамики необратимых процессов. Коэффициент термодиффузии и его определение на опыте. Практическое использование термодиффузии.

Химическая кинетика.

Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах химических реакций. Несоответствие механизмов реакций и их стехиометрических уравнений. Механизмы разложения N_2O и N_2O_5 , синтеза HBr и HI . Реакция окисления водорода.

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. Кинетические кривые накопления отдельных продуктов и определение констант скорости из опытных данных.

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 и их открытие Семеновым. 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. Кинетика реакции взаимодействия водорода с кислородом на первом и втором пределе воспламенения. Тепловой взрыв и критические условия воспламенения на третьем пределе.

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.

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

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Различные формы записи основного уравнения при использовании различных единиц концентрации. Соотношения между опытной и истинной энергией активации.

Теория соударений в химической кинетике. Ее приближенная и более строгая формулировка. Преимущество и недостатки теории соударений. Явления перераспределения энергии при соударениях.

Мономолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Область применимости полученных соотношений. Объяснение "повышенных" и "заниженных" значений предэкспоненциального множителя. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана и ее значение. Сопоставление с опытными данными. Причины неточности схемы Линдемана. Поправка Гиншельвуда. Понятие о методе Кассала. Современные теории мономолекулярных реакций.

Фотохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Фотохимически активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Молекулярная экстинкция и ее определение. Методы фотохимического образования HBr и O_3 . Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций.

Катализ.

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

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

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. Кислотно-основные и простетические группы активных центров ферментов.

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 гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов. Нанесенные катализаторы.

Металлы как катализаторы. Теория мультиплетов Баландина. Принципы геометрического и энергетического соответствия. Область применения теории мультиплетов. Нанесенные катализаторы. Теория активных ансамблей Кобозева и ее использование для определения состава активных центров. Молекулярные кластеры в катализе.

Окислительно-восстановительные реакции на окисных катализаторах. Свойства кислорода, адсорбированного на окислах переходных металлов. Стадийные и слитные механизмы окислительного катализа. Работы Борескова. Механизмы окисления окиси углерода на различных окисных катализаторах. Глубокое и парциальное окисление углеводородов. Влияние энергии связи кислорода с катализатором на активность и селективность реакций окисления органических соединений.

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.

Развитие представлений о строении растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Аррениус). Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Энергия кристаллической решетки и энергия сольватации. 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; их физический смысл. 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. Диффузионный и миграционный потоки. Формула Нернста-Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Зависимость подвижностей, эквивалентной электропроводности и чисел переноса от концентрации в рамках теории Дебая-Гюккеля-Онзагера. Физический смысл электрофоретического и релаксационного эффектов. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Зависимость предельных подвижностей от радиуса иона и температуры. Особые случаи электропроводности растворов электролитов.

Понятие электрохимического потенциала и условие электрохимического равновесия на границе раздела фаз. Равновесные электрохимические цепи и их ЭДС. Формула Нернста и уравнение Гиббса-Гельмгольца. Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активностей и чисел переноса на основе измерения ЭДС. Поверхностный, внешний и внутренний потенциалы;

разности потенциалов Гальвани и Вольта. Проблемы Вольта и абсолютного скачка потенциала. Двойной электрический слой и его роль в кинетике электродных процессов. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления; основное уравнение электрокапиллярности. Емкость двойного слоя, ее измерение и интерпретация полученных данных. Основные модельные представления о структуре ионного двойного слоя.

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 Ильковича и уравнение полярографической волны; качественный и количественный полярографический анализ. Уравнение для тока в теории замедленного разряда. Ток обмена и перенапряжение. Основные закономерности электровосстановления ионов гидроксония и персульфата. Сопряженные реакции в электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока.

Литература

Основная

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высш.шк.1984.
2. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980.
3. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. т.1, М.: Химия, 1969.
4. Глазов В.М. Основы физической химии. М.: Высш. шк., 1981.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высш.шк.1978
6. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш.шк., 1978.
7. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976.
8. Зимон А.Д., Лещенко И.Ф.. Физическая химия. М.:Химия. 2000.
9. Краткий справочник Физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А. и Понамаревай А.М. Л.: Химия, 1983.
10. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Высш. шк., 1975.
11. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978
12. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975.
13. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
14. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
15. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
16. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля. М.: Высш. шк., 1979.
17. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988, 1999.
18. Товбин М.Л. Физическая химия. Киев: Наукова думка, 1975.
19. Физическая химия, Под ред. Краснова К.С., М. Высш.шк., 1982
20. Физическая химия, Под ред. Никольского Б.П., Л. Химия, 1987.
21. Фролов Ю.Г., Белик В.В.. Физическая химия. М.: химия. 1993.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1991.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М.: Высш. шк., 1988.
3. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1964.
4. Фен Д. Машины, энергия, энтропия. М.: Мир, 1986.
5. Эткинс П. Физическая химия. т.1, М.: Мир, 1980.