

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

«Утверждаю»

Зам. директора ОИВТ РАН

д.ф.м.н. Гавриков А.В.

« 8 » апреля 2022 год



Программа вступительных экзаменов в аспирантуру

ОИВТ РАН по направлению

04.06.01 – Химические науки;

специальность 1.4.4 – Физическая химия;

ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1. Основные понятия феноменологической термодинамики. Термодинамические свойства систем. Интенсивные и экстенсивные величины. Функции состояния и уравнения состояния.

2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия. Теплоемкости. Закон Гесса, уравнение Кирхгофа. Второй закон термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Неравенство Клаузиуса. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Фундаментальное уравнение Гиббса. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Третий закон термодинамики, теорема Нернста, постулат Планка. Стандартные термодинамические функции веществ.

3. Критерии термодинамического равновесия систем и самопроизвольности протекания процессов. Фазовые и химические равновесия.

4. Растворы. Парциальные термодинамические величины. Химический потенциал. Уравнение Гиббса-Дюгема. Летучесть и активность. Закон действующих масс и константа равновесия. Уравнения изотермы, изобары и изохоры химической реакции.

5. Гетерогенные системы. Правило фаз Гиббса. Уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Диаграммы состояния. Химические реакции в гетерогенных системах.

6. Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция. Изотермы адсорбции Гиббса и Ленгмюра. Полимoleкулярная адсорбция. Адсорбционные методы исследования дисперсных систем.

7. Термодинамика электрохимических систем. Электрохимический потенциал и условия равновесия. ЭДС электрохимического элемента, электродный потенциал. Уравнение Нернста. Электрокапиллярные явления.

8. Микро- и макросостояние системы. Фазовое пространство. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла-Больцмана, средние величины. Квантовая статистика. Распределение Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака.

9. Поступательная сумма по состояниям и расчет термодинамических свойств идеального газа. Вращательная, колебательная и электронные суммы по состояниям. Суммы по состояниям молекулы и системы молекул. Стандартные суммы по состояниям и расчет констант химического равновесия.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

1. Основные понятия феноменологической кинетики: простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Кинетический закон действующих масс, константа скорости.

2. Способы определения скорости реакции. Кинетические уравнения для простых реакций. Порядок реакции, способы его определения.

3. Сложные химические реакции. Квазистационарное приближение, метод Боденштейна. Кинетические уравнения для обратимых, последовательных и параллельных реакций. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции.

4. Зависимость скорости реакции от температуры, уравнение Аррениуса, энергия активации, способы ее определения.

5. Теория активных столкновений, расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Мономолекулярные реакции, схема Линдемана.

6. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Расчет константы скорости.

7. Фотохимические и радиационно-химические реакции. Закон Эйнштейна, квантовый выход.

8. Феноменология катализа. Теория промежуточных соединений, принцип энергетического соответствия. Катализ и равновесие.

9. Механизмы кислотно-основного гомогенного катализа. Влияние растворителя. Кинетика гомогенно-каталитических реакций. Роль процессов переноса.

10. Ферментативный катализ. Строение ферментов. Активность и селективность действия. Механизм и кинетика ферментативных реакций.

11. Механизмы гетерогенного катализа. Представления об активных центрах. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Роль процессов переноса.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

1. Многоэлектронные системы. Электронные состояния и вариационные методы их описания. Метод Хартри-Фока (метод молекулярных орбиталей).

2. Поверхность потенциальной энергии и ее характеристики; равновесная геометрия молекулы, энергия диссоциации. Экспериментальное изучение потенциальных поверхностей.

3. Колебания молекул (гармоническое и другие приближения). Вращение молекулы как целого. Тензор инерции. Вращательные состояния молекул типа сферического и симметричного волчка.

4. Взаимодействие молекулы с электромагнитным полем. Переходы, поглощение, испускание, рассеяние излучения. Простейшие правила отбора; принцип Франка-Кондона.

5. Симметрия молекул и ее применения для классификации состояний и переходов. Симметрия потенциальных поверхностей.

6. Спин электрона. Ядерный спин. Информация о молекулах, получаемая методами ЯМР и ЭПР.

7. Электрические свойства молекул. Дипольный момент. Поляризуемость. Экспериментальное определение электрических свойств молекул. Соотношение свойств молекул и вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М, «Высшая школа», 1991.

2. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ, М., «Химия», 1985.

3. Эткинс П. Физическая химия, т.1 и 2, М., «Мир», 1980. *

4. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь, М., «Высшая школа», 1977.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

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

2. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической

химии, М. «Высшая школа», 1982.

3. Пригожий И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: «Мир», 2002.

4. Денисов Е.Т., Саркисов ОМ., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: «Химия», 2000.

Лисенко