

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
(ФТИ им. А.Ф. Иоффе)



УТВЕРЖДАЮ

Директор

С.В. Иванов

« 13 » 04 2022 г.

Рабочая программа дисциплины

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре
по научной специальности 1.4.4 Физическая химия

Срок освоения программы 4 года

Принята решением Ученого совета
от 04.03.2022 № 03/22

Санкт-Петербург

2022 г.

Рабочая программа дисциплины «Физическая химия» составлена на основании программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 1.4.4 Физическая химия (далее – программа аспирантуры)

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Курс предназначен для подготовки аспирантов к кандидатскому экзамену по специальности.

Цель освоения дисциплины «Физическая химия» – создание у аспирантов комплекса знаний об основных разделах физической химии, развитие приобретенных ими навыков исследования путем использования накопленных знаний в анализе и интерпретации результатов, получаемых при выполнении темы научно-квалификационной работы; ознакомление аспирантов с последними достижениями в области физической химии и перспективами их применения при создании новых материалов.

Задачи изучения дисциплины:

- развить навыки исследования сложных многокомпонентных систем разного уровня;
- применять имеющиеся знания в различных областях физической химии в стартовую базу теоретических основ выполняемой аспирантом научно-квалификационной работы;
- определиться с языком описания развиваемых при выполнении научно-квалификационной работы теоретических положений;
- тщательно осмыслить исследуемую в научно-квалификационной работе область;
- понимать, что внесено автором в науку и практику, и уметь отстаивать свое мнение.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ПРОГРАММЫ АСПИРАНТУРЫ

Данная программа строится на преемственности программ в системе высшего образования и предназначена для аспирантов ФТИ им А.Ф.Иоффе, прошедших обучение по программам подготовки магистров или специалистов, прослушавших в высших учебных заведениях соответствующие курсы. При ее изучении используются знания и навыки, полученные аспирантами при изучении курсов физической химии и предшествующих курсов специальных дисциплин.

Содержание дисциплины служит основой для:

- подготовки к сдаче экзамена по специальности;
- написания кандидатской диссертации;
- осуществления дальнейшей профессиональной деятельности.

Актуальность изучения дисциплины определяется важной ролью физической химии в современной науке и технике, необходимостью комплекса знаний и умений, приобретаемых в ходе изучения курса, для практических применений. Тематика курса соответствует приори-

ритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации: «Индустрия наносистем и материалов».

Курс преподается для аспирантов на 3 году обучения в аспирантуре. Обучение ведется в форме аудиторных занятий, занятий с применением дистанционных технологий и самостоятельной подготовки.

В результате прохождения курса обучения по данной программе, аспирант должен освоить базовые принципы физической химии в русле проблематики лаборатории (группы), где работает его научный руководитель, и где будет проходить самостоятельная научная работа аспиранта. Изучение данной дисциплины и специфика подачи отдельных вопросов может варьироваться в зависимости от индивидуального плана работы аспиранта, согласованного с его научным руководителем в целях оптимального соответствия решаемым задачам.

3. ТРЕБОВАНИЯ К РЕЗУЛЬТАТАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

По окончании изучения дисциплины аспиранты должны будут:

Знать:

- современные представления о строении веществ в различных агрегатных состояниях и методы их описания

- основные соотношения химической термодинамики и особенности их приложения к исследуемым системам

- типы химических реакций и методы описания скорости их протекания

- основные подходы к осуществлению каталитических превращений

Уметь:

- обосновывать выбор теоретических и экспериментальных методов исследования для каждой конкретной задачи в области физической химии и смежных наук

- самостоятельно и в составе исследовательской группы разрабатывать, исследовать и применять термодинамические и кинетические модели для качественного и количественного описания явлений и процессов

Владеть:

- адекватными способами и методами решения теоретических и экспериментальных задач, в том числе, с учетом состава научного коллектива, способностью критически анализировать современные проблемы в области химических наук, ставить задачи и разрабатывать программу исследования

- навыками планирования и проведения экспериментальных исследований, выполнения проектов и заданий по тематике разрабатываемой научной проблемы

- навыками приобретения новых научных и профессиональных знаний в области физической химии и смежных наук, в том числе используя современные информационные технологии.

4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

4.1. Разделы дисциплины и виды занятий.

Приводимая ниже таблица показывает распределение бюджета учебного времени, отводимого на освоение основных разделов курса согласно учебному плану 72 часа, 2 ЗЕТ.

4.2. Разделы дисциплины и виды занятий.

Наименование разделов и тем	Трудоемкость (в ЗЕТ)	Объем работы (в часах)	Всего учебных занятий (в часах)			
			лекции	Лаб. / практ.	Самостоятельная работа	Контроль
1	2	3	4	5	6	7
Раздел 1. Строение вещества						
Тема 1.1. Основы классической теории химического строения		4	2		2	
Тема 1.2. Физические основы учения о строении молекул		4	2		2	
Тема 1.3. Симметрия молекулярных систем		4	2		2	
Тема 1.4. Электрические и магнитные свойства		4	2		2	
Тема 1.5. Межмолекулярные взаимодействия		4	2		2	
Тема 1.6. Основные закономерности в строении молекул		4	2		2	
Тема 1.7. Строение конденсированных фаз		4	2		2	
Тема 1.8. Поверхность конденсированных фаз		4	2		2	
Всего по разделу		32	16		16	
Раздел 2. Химическая термодинамика						
Тема 2.1. Основные понятия и законы термодинамики		4	2		2	
Тема 2.2. Элементы квантовой химии		4	2		2	
Тема 2.3. Элементы статистической термодинамики		4	2		2	
Тема 2.4. Элементы термодинамики необратимых процессов		4	2		2	
Тема 2.5. Растворы. Фазовые равновесия		6	4		2	
Тема 2.6. Гетерогенные системы		4	2		2	
Тема 2.7. Адсорбция и поверхностные явления		4	2		2	
Тема 2.8. Электрохимические процессы		4	2		2	
Всего по разделу		34	18		16	
Раздел 3. Кинетика химических реакций		3	2		1	
Раздел 4. Катализ		3	2		1	
Всего по дисциплине	2	72	38		34	Канд. экз.

4.3. Содержание разделов и тем

Раздел 1. Строение вещества

Тема 1. Основы классической теории химического строения. Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.

Тема 2. Физические основы учения о строении молекул. Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.

Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.

Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой.

Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.

Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.

Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.

Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.

Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.

Тема 3. Симметрия молекулярных систем. Точечные группы симметрии молекул.

Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. π -Электронное приближение.

Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

Тема 4. Электрические и магнитные свойства. Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.

Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.

Тема 5. Межмолекулярные взаимодействия. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

Тема 6. Основные закономерности в строении молекул. Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения.

Тема 7. Строение конденсированных фаз. Структурная классификация конденсированных фаз.

Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.

Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.

Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.

Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.

Жидкости. Мгновенная и колебательно усреднённая структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.

Мицеллообразование и строение мицелл.

Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

Тема 8. Поверхность конденсированных фаз. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

Раздел 2. Химическая термодинамика

Тема 1. Основные понятия и законы термодинамики.

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Энтропия и её изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

Тема 2. Элементы квантовой химии.

Принцип неопределённости Гейзенберга. Уравнение Шрёдингера. Атом водорода. Квантовые числа. Орбитальный момент импульса и спин электрона; сложение моментов. Многоэлектронные системы. Принцип Паули. Метод самосогласованного поля Хартри–Фока. Волновые функции молекул. Методы расчёта электронной структуры молекул (методы ВС и МО). Метод Рутаана (МО ЛКАО). Методы учёта электронной корреляции. Методы функционала электронной плотности. Понятие о полуэмпирических методах квантовой хи-

мии. Дипольный момент и поляризуемость. Элементы теории симметрии. Вращательные, колебательные и электронные спектры молекул. Эффекты, обусловленные спином атомных ядер (на примере пара- и орто-водорода). Химические связи в молекулярных и координационных комплексах; водородная связь. Ориентационные, индукционные и дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса. Основные представления и подходы в квантовой химии твёрдого тела. Блоховские функции. Определение первой зоны Бриллюэна, закона дисперсии, плотности состояний. Картина плотности состояний для полупроводников, металлов, магнитных соединений.

Тема 3. Элементы статистической термодинамики.

Микро - и макросостояния химических систем. Фазовые пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоёмкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.

Распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

Тема 4. Элементы термодинамики необратимых процессов.

Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потoki и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

Термодиффузия и её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энского.

Тема 5. Растворы. Фазовые равновесия.

Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.

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

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

Тема 6. Гетерогенные системы.

Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

Тема 7. Адсорбция и поверхностные явления.

Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.

Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.

Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха).

Тема 8. Электрохимические процессы.

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

Раздел 3. Кинетика химических реакций

Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина.

Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца – Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.

Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.

Электрокапллярные явления, уравнение Липпмана.

Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.

Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

Раздел 4. Катализ

Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брэнстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции.

Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.

Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.

Основные промышленные каталитические процессы.

5. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Технология процесса обучения по дисциплине «Физическая химия» включает в себя следующие образовательные мероприятия:

- аудиторные занятия (лекционно-семинарская форма обучения);
- самостоятельная работа аспирантов;
- контрольные мероприятия в процессе обучения и по его окончанию.

В учебном процессе используются как активные, так и интерактивные формы проведения занятий: дискуссия, метод поиска быстрых решений в группе, мозговой штурм.

Аудиторные занятия проводятся в интерактивной форме с использованием мультимедийного обеспечения (ноутбук, проектор) и технологии проблемного обучения.

Презентации позволяют качественно иллюстрировать практические занятия схемами, формулами, чертежами, рисунками. Кроме того, презентации позволяют четко структурировать материал занятия.

Электронная презентация позволяет отобразить процессы в динамике, что позволяет улучшить восприятие материала.

Самостоятельная работа организована в соответствии с технологией проблемного обучения и предполагает следующие формы активности:

- самостоятельная проработка учебно-проблемных задач, выполняемая с привлечением основной и дополнительной литературы;
- поиск научно-технической информации в открытых источниках с целью анализа и

выявления ключевых особенностей;

Основные аспекты применяемой технологии проблемного обучения:

- постановка проблемных задач отвечает целям освоения дисциплины «Физическая химия» и формирует необходимые компетенции;
- решаемые проблемные задачи стимулируют познавательную деятельность и научно-исследовательскую активность аспирантов.

6. ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ

Цель контроля - получение информации о результатах обучения и степени их соответствия результатам обучения.

6.1. Текущий контроль

Текущий контроль успеваемости, т.е. проверка усвоения учебного материала, регулярно осуществляется на протяжении семестра. Текущий контроль знаний аспирантов реализуется в виде выступлений на семинарах по индивидуальным домашним заданиям, ответам на тестовые вопросники, проведением теоретических зачетов. Критерии формирования оценки – посещаемость занятий, активность студентов на лекциях, уровень подготовки.

Текущая самостоятельная работа аспиранта направлена на углубление и закрепление знаний, развитие практических умений.

6.2. Промежуточная аттестация.

Промежуточная аттестация проводится в форме кандидатского экзамена с оценкой. Критерии формирования оценки – уровень знаний пройденного курса.

Примерный перечень экзаменационных вопросов

Строение вещества.

1. Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.

2. Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.

3. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

4. Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.

5. Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой.
6. Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.
7. Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.
8. Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.
9. Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.
10. Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.
11. Симметрия молекулярных систем. Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. π -Электронное приближение.
12. Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.
13. Электрические и магнитные свойства. Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.
14. Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.
15. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-Ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

16. Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

17. Строение конденсированных фаз. Структурная классификация конденсированных фаз.

18. Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.

19. Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.

20. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.

21. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

22. Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.

23. Жидкости. Мгновенная и колебательно усреднённая структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.

24. Мицеллообразование и строение мицелл. Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематерики, смектики, холестериники и др.).

25. Поверхность конденсированных фаз. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

Химическая термодинамика

26. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Виральные уравнения состояния.

27. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

28. Второй закон термодинамики. Энтропия и её изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.

29. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

30. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

31. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

32. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и μ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

33. Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.

34. Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы.

35. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

36. Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоёмкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.

37. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.

38. Распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

39. Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потоки и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онзагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

40. Локально неравновесные системы. Бифуркации, детерминированный хаос.

41. Цепные разветвленные и неразветвленные химические реакции. Горение и взрыв. Колебательные и автокаталитические реакции. Фотохимические реакции, хемилюминесценция.

42. Транспортные процессы: перенос массы, тепла и электричества, законы Фика, Лапласа. Перекрестные транспортные явления.

43. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов.

44. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления.

45. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.

46. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

47. Классификация термодинамических моделей растворов: идеальные, неидеальные неассоциированные, идеальные ассоциированные, неидеальные ассоциированные модели. Решение самосогласованной задачи.

48. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

49. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

50. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

51. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

52. Возможности термодинамического моделирования: установление детального состава фаз, расчет активностей и осмотических коэффициентов компонентов, термодинамических потенциалов, энтропий, теплоемкостей, изотермических сжимаемостей, построение диаграмм растворимости, диаграмм открытых фазовых процессов и т.п.

53. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.

54. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

55. Хроматография, различные её типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).

56. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.

57. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

58 Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха).

59. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

60. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

61. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

Кинетика химических реакций

62. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

63. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.

64. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

65. Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

66. Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).

67. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.

68. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

69. Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца – Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.

70. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.

71. Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

72. Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

73. Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

74. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.

75. Электрокаплярные явления, уравнение Липпмана.

76. Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.

77. Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

78. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

79. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брэнстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

80. Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

81. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

82. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций. Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов. Основные промышленные каталитические процессы.

7. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

7.1. Основная литература

1. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. Пер. с англ. А.Ф. Майоровой и др.; Под ред. Н.В. Ватолина, А.Я. Стомахина. – М.: Металлургия, 1989.
2. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М. Мир, 2007.
3. Ягодский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М: Бином. Лаборатория знаний, 2005.
4. Пармон В.Н. Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков. Новосибирск: Изд-во Новос. уни-та, 2005.
5. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.

7.2. Дополнительная литература

1. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1, 2, 3. Л.: ЛГУ, 1967-1969.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
4. Третьяков Ю.Д., Лепис. Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.

7.3. Интернет-ресурсы

Отечественные журналы:

1. Журнал физической химии (<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7802>;
2. Журнал неорганической химии (<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7794>;
3. Журнал прикладной химии;
4. Электрохимия (<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=8297>;
5. Химическая физика (<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=8258>;

Отечественные журналы в переводе:

Nanosystems: physics chemistry mathematics (<http://nanojournal.ifmo.ru/en/>;

Иностранные журналы:

1. Chemical Physics (<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=161>;
2. PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics (<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=2376>).

8. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Лекционная аудитория оборудована:

- Столы - 8;
- Стулья - 20;
- Доска магнитно-маркерная;
- Персональный компьютер;
- Экран для презентаций;
- Мультимедийный проектор;
- Акустическая система;
- Радиомикрофоны;
- Микшерный пульт

Программа разработана:

г.н.с.-зав.лаб., д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН,
Гусаров В.В.