

Директор ИХФ РАН
академик А.А.Берлин

“ “ _____ 2013 г.

**ПРОГРАММА
ПО КУРСУ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ В АСПИРАНТУРУ ИХФ РАН**

Строение вещества.

Введение в квантовую механику.

Двойственная природа материи. Опыты, подтверждающие двойственную природу материи (фотоэлектрический эффект, эффект Комптона, дифракция электронов). Уравнение Де-Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга. Характер законов классической и квантовой механики. Волновая функция, ее физический смысл.

Операторы в квантовой механике. Линейный и эрмитов операторы, их свойства. Собственное значение и собственная функция оператора. Гамильтониан. Уравнение Шредингера для стационарных систем. Примеры стационарных систем. «Потенциальный ящик» с бесконечно высокими и ограниченными по высоте стенками. Прохождение частицы через потенциальный барьер (туннельный эффект).

Атом водорода.

Уравнение Шредингера для атома водорода и схема его решения. Вид волновой функции для атома водорода радиальная и угловая части). Квантование состояний электрона в атоме. Атомные орбитали. Вырожденные атомные состояния в атоме водорода. Спектр атома водорода. Правила отбора. Эффект Зеемана. Состояние атома водорода в магнитном поле.

Многоэлектронные атомы.

Уравнение Шредингера для многоэлектронного атома. Самосогласованный потенциал (приближение Хартри-Фока). Водородоподобные атомные орбитали. Функции Слэтера. Спин электрона. Понятие спин-орбитали. Свойство антисимметрии многоэлектронной волновой функции. Принцип Паули. Момент количества движения электрона. Орбитальный и спиновый моменты.

Полный момент. Квантовые числа. Правило Гунда. Энергетические уровни атома и классификация состояний. Атомные спектры.

Правила отбора. Потенциал ионизации и сродство к электрону. Последовательность заполнения электронных оболочек атомов и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Магнитные свойства многоэлектронных атомов.

Строение молекул и природа химической связи.

Уравнение Шредингера для молекулярного иона водорода H_2^+ . Метод молекулярных орбиталей. Построение волновой функции молекулы путем линейной комбинации атомных орбиталей (метод МО ЛКАО). Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали.

Электронные термы. Потенциальная энергия иона H_2^+ . Распределение электронной плотности.

Уравнение Шредингера для молекулы водорода. Вариационный метод его решения. Симметричное и антисимметричное электронные состояния. Кулоновская и обменная энергии. Спин электрона и симметрия состояний молекулы водорода. Классификация состояний. Распределение электронной плотности в молекуле водорода. Гомеополярные и ионные состояния молекулы водорода в методе МО ЛКАО Орто- и параводород.

Молекулярные орбитали и электронные состояния двухатомных молекул.

Молекулярные термы и их симметрия. Гомеополярная или ковалентная связь. Ионная связь. Условие образования химической связи и принцип Паули. Потенциальная энергия двухатомной молекулы. Энергия диссоциации и методы ее определения. Квантовая механика одномерного гармонического осциллятора.

Уровни энергии и колебательный спектр двухатомной молекулы. Потенциал Морзе. Ангармоничность колебаний. Квантовая механика жесткого ротатора. Уровни энергии и вращательные спектры двухатомных молекул. Гетероатомные молекулы. Распределение заряда. Дипольный момент.

Молекулярные орбитали многоатомных молекул.

Метод валентных связей. Понятие валентности.

Гибридизация атомных орбиталей. Гибридизация s- и p- орбиталей в атоме углерода. Гибридизация с участием d- орбиталей. Пространственное строение молекул. Стереοизометрия. Внутреннее вращение. Сравнение двух методов квантовой химии - молекулярных орбиталей и валентных связей.

Типы химических связей в молекулах. Радикалы. Сопряженные кратные связи. Ароматические системы. Возбужденные состояния молекул. Флуоресценция и фосфоресценция молекул.

Межмолекулярное взаимодействие. Понятие об индуцированном дипольном моменте. Поляризуемость. Вандер-дер-Ваальсовы силы. Дисперсионное взаимодействие. Водородная связь.

Донорно-акцепторная связь. Особенности образования соединений с донорно-акцепторными связями.

Твердое тело.

Идеальное твердое тело. Понятие об элементарной ячейке.

Ближний и дальний порядок. Координационные числа. Типы кристаллических решеток (сингония)

Типы связей в кристаллах. Молекулярная решетка. Понятие о Ван-дер-Ваальсовых радиусах. Ионные решетки. Энергия ионной решетки. Постоянная Маделунга. Понятие об энергетических зонах.

Проводимость металлов и полупроводников с точки зрения зонной теории. Атомарные и ковалентные решетки. Основные типы дефектов кристаллической решетки. Понятие о стеклообразном состоянии.

Физические методы исследования строения вещества.

Методы исследования электрических и магнитных свойств молекул. Экспериментальные пути определения дипольных моментов, диэлектрической поляризации, молекулярной рефракции и восприимчивости. Оптическая спектроскопия в видимой, ИК- и УФ-областях. Основные типы спектров. Вращательные, колебательные и электронные спектры, комбинационное рассеяние. Физические основы радиоспектроскопии - методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Гамма – резонансная

(Мессбауэровская) спектроскопия (ГРС). Масс-спектроскопия и фотоэлектронная спектроскопия. Основы рентгеноструктурного анализа.

Химическая термодинамика.

Законы термодинамики. Термодинамические функции.

Параметры состояния и функции состояния термодинамических систем. Теплота. Работа. Теплоемкость. Уравнения состояния идеального и реального газов. Внутренняя энергия. Энтальпия. Первый закон термодинамики.

Теплоты химических реакций. Теплоты фазовых превращений. Закон Гесса. Теплоты сгорания. Теплоты образования химических соединений. Энергия химических связей. Зависимость теплоты процесса от температуры.

Термодинамическая вероятность состояния системы. Статистическая сумма. Статистический метод определения зависимости внутренней энергии и теплоемкости идеального газа от температуры. Теплоемкость твердого тела (теория Дебая и Эйнштейна).

Второй закон термодинамики. Энтропия. Закон возрастания энтропии. Статистический характер второго закона. Статистический метод расчета энтропии идеального газа.

Изохорно-изотермический потенциал. Изобарно-изотермический потенциал. Максимальная работа. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Термодинамические функции идеальных и реальных газов. Летучесть. Статистический метод расчета термодинамических функций идеального газа. Условия равновесия.

Физические равновесия.

Гомогенные и гетерогенные системы. Равновесия между фазами в однокомпонентной системе. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Многокомпонентные системы. Парциальные мольные величины. Химический потенциал. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Правило фаз Гиббса. Влияние давления на температуру фазового превращения твердого тела. Смещение равновесия (принцип Ле-Шателье-Брауна). Принцип равновесия.

Адсорбция газов и паров на однородной поверхности.

Теплота адсорбции. Типы адсорбционных взаимодействий. Изотермы адсорбции газов. Изотермы адсорбции Лэнгмюра. Изотермы полимолекулярной адсорбции молекулярных Брунауэра, Эметта, Теллера (уравнение БЭТ).

Закон Рауля. Идеальные растворы. Давление насыщенного пара идеальных бинарных растворов. Растворимость газов и твердых веществ в идеальном растворе. Криоскопия. Эбулиоскопия. Осмотическое давление идеальных растворов.

Предельно разбавленные растворы. Закон Генри. Положительные и отрицательные отклонения от законов Рауля. Диаграммы равновесия жидкость - пар в бинарных системах. Азеотропные растворы. Разделение смесей путем перегонки. Законы

Коновалова. Перегонка с водяным паром. Распределение компонента между двумя несмешивающимися растворителями. Экстракция.

Общие условия термодинамического равновесия поверхностного слоя жидкости с объемными фазами. Изотерма адсорбции Гиббса.

Диаграммы плавности для бинарных систем. Эвтектика. Охлаждающие смеси.

Растворы неэлектролитов. Активность компонентов раствора.

Растворы электролитов. Активность и коэффициент активности электролита и отдельных ионов. Статистическая теория

электролитов (теория Дебая и Гюккеля). Расчет значений коэффициента активности.

Химические равновесия.

Условия химического равновесия. Химические равновесия в смесях идеальных газов. Закон действия масс. Константы равновесия.

Изобарный потенциал химической реакции. Химические равновесия в жидкой фазе. Химические равновесия в гетерогенных системах. Влияние температуры и давления на химическое равновесие. Стандартные изобарные потенциалы реакций. Статистический метод расчета значений констант равновесия.

Растворы электролитов Теория электролитической диссоциации. Сольватация ионов. Теплоты гидратации ионов.

Химические равновесия в растворах электролитов. Степень диссоциации и константы диссоциации слабых электролитов. Ассоциация ионов и ионные пары. Кислоты и основания. Протолитическое равновесие. Гидролиз. Водородный показатель.

Функции кислотности.

Термодинамика электрохимических элементов. Возникновение скачков потенциала на границах фаз. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах. Концентрационные элементы.

Химическая кинетика.

Элементы физической кинетики.

Диффузия и теплопроводность. Коэффициенты диффузии и теплопроводности. Электропроводность (удельная и эквивалентная). Подвижность ионов, числа переноса. Вязкость. Уравнение Стокса-Эйнштейна. Кинетика образования новой фазы.

Математическое описание кинетики простых реакций.

Скорость реакции. Константа скорости. Порядок реакции.

Реакции простых типов. Параллельные и автокаталитические реакции. Обратимые реакции 1-го порядка. Интегрирование дифференциальных кинетических уравнений.

Экспериментальные методы изучения кинетики химических реакций.

Статистические и струевые методы. Методы изучения быстрых реакций. Методы непосредственного измерения концентраций реагентов, конечных и промежуточных продуктов реакции; спектроскопия, ЭПР, хроматография, ЯМР. Методы определения порядков реакции. Экспериментальное определение энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Теоретический аппарат химической кинетики.

Теория активных соударений. Уравнение Аррениуса.

Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии и координата реакции. Вывод кинетических уравнений для бимолекулярных реакций. Теории мономолекулярных реакций Линдемана, Хиншельвуда - Касселя. Современные представления.

Экспериментальные химические реакции.

Методы получения свободных атомов и радикалов. Их свойства. Реакции атомов, радикалов и газовых ионов с молекулами. Константы скорости этих процессов. Ряд одноподобных радикальных реакций. Формула Поляни – Семенова.

Сложные реакции.

Последовательные реакции. Метод стационарных концентраций и его применение для анализа реакций. Понятие лимитирующей стадии.

Цепные и радикальные реакции. Термическое, индуцированное и каталитическое зарождение цепей. Обрыв цепи в объеме, на поверхности и в реакциях с ингибиторами. Кинетические

уравнения неразветвленных цепных реакций. Типичные механизмы процессов галогенирования, полимеризации. Теория разветвленных цепных реакций Н. Н. Семенова. Метод квазистационарных концентраций. Цепное самовоспламенение. Предельные явления.

Механизм окисления водорода. Цепные реакции с вырожденным разветвлением. Механизм окисления углеводородов.

Фотохимические реакции.

Закон Эйнштейна – Штарке. Сенситизированные реакции.

Эффективный и первичный квантовый выход. Радиационно-химические реакции.

Гомолитические и гетеролитические реакции.

Влияние растворителя на скорость реакций. Уравнение Бренстеда – Бьеррума. Влияние полярности растворителя на скорость реакции между молекулами. Уравнение Кирквуда. Влияние ионной силы на скорость ионных реакций. Первичный и вторичный солевые эффекты. Реакция переноса электрона. Клеточный эффект.

Реакции в твердой фазе.

Основные особенности реакций в твердой фазе. Фотохимические реакции. Реакции в дисперсных системах.

Основы макрокинетики

Роль диффузии и теплопередачи в химических реакциях. Внутренняя и внешняя диффузионная область. Адиабатический взрыв. Теория теплового взрыва Семенова-Франк-Каменецкого. Распространение пламени.

Химические реакторы (полного смешения и полного вытеснения). Открытые системы.

Катализ

Общее понятие о механизме каталитического действия. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Функция кислотности Гаммета. Соотношение Бренстеда. Корреляционное уравнение Гамета и Тафта. Катализ кислотно-основных процессов ионами металлов переменной валентности. Влияние комплексообразования на металлические свойства ионов металлов. Ферментативный катализ. Кинетические закономерности действия ферментов.

Гетерогенный катализ. Мультиплетная теория Баландина, принцип структурного и энергетического соответствия. Электронная теория катализа, катализ на полупроводниках. Методы получения промышленных катализаторов. Сплавные, осажденные, смешанные и нанесенные катализаторы. Гибридные катализаторы.

Кинетика электрохимических процессов.

Факторы, определяющие скорость электрохимической реакции. Теория замедленного разряда. Перенапряжение. Электролиз. Значение электрохимических реакций для химической технологии.

Литература

1. Я.И.Герасимов и др. Курс физической химии, М. «Химия». Т. 1 (1969г.), т. 2 (1973 г.
2. Э.А. Мельвин-Хьюз «Физическая химия», ИЛ, т.т. 1-2, 1962 г.
3. Г.Грей «Электроны и химическая связь», М., 1967 г.
4. Ч. Коулсон «Валентность». М. 1965 г.
5. Е.М. Шусторович «Химическая связь», Наука, М. 1973 г.
6. Г.Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл «Квантовая химия», М. 1948 г.
7. Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре «Курс химической кинетики», «Высшая школа». М., 1974 г.
8. С. Бенсон «Основы химической кинетики», «Мир», М. 1961 г.
9. Ч. Киттель « Введение в физику твердого тела» М., 1960 г.
10. Л Полинг, «Общая химия», «Мир», М., 1974 г.