

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук
(ИХС РАН)**

199034, Санкт-Петербург
наб. Макарова д. 2
тел.: (812) 328-07-02
факс: (812) 328-22-41
E-mail: ichsran@isc.nw.ru

ИНН 7801019101
КПП 780101001
ОГРН 1037800041399



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИХС РАН, д.т.н.

И.Ю. Кручинина

«30» октября 2022 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Группа научных специальностей: 1.4. - Химические науки

Научная специальность: 1.4.4 - Физическая химия

Форма обучения: Очная

Трудоёмкость в зачётных единицах: **6**

Форма промежуточной аттестации:

кандидатский экзамен

Санкт-Петербург
2022

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с приказом Министерства образования и науки РФ от 20.10.2021 № 951 "Об утверждении федеральных государственных требований к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), условиям их реализации, срокам освоения этих программ с учетом различных форм обучения, образовательных технологий и особенностей отдельных категорий аспирантов (адъюнктов)" (Зарегистрирован 23.11.2021 № 65943) (ФГТ), учебным планом и Уставом ИХС РАН.

1. Цели изучения дисциплины

Цель курса - освоение новых и закрепление ранее полученных фундаментальных знаний в области физической химии. Содержание курса входит в необходимый минимум профессиональных знаний аспирантов по специальности 1.4. 4 – Физическая химия по химическим и техническим наукам, а также является необходимой основой для освоения специальных курсов и выполнения практических работ.

2. Задачи изучения дисциплины

Задачи курса сводятся к выработке подходов к описанию химических систем различной степени сложности с использованием экспериментальных и теоретических физических и химических методов. Физическая химия является основным теоретическим фундаментом современной химии. Основной задачей изучения физической химии является развитие умения грамотно применять теоретические законы физической химии к решению конкретных химических проблем, например, успешно проводить расчеты выхода продуктов химических реакций, делать грамотные оценки приближенных значений физико-химических параметров, умения использовать различные диаграммы для предсказания свойств многокомпонентных материалов. Конкретные задачи решают разделы программы, содержащие сведения о теоретических основах современных представлений о строении атомов, молекул, кристаллов, природе химической связи, о методах исследования структуры вещества, о теоретических основах классической и химической термодинамики, о способах применения термодинамических методов для решения химических проблем, о теоретических основах химической кинетики и катализа, о механизмах химических реакций.

Проведение кандидатского экзамена по специальности 1.4.4 – Физическая химия по химическим и техническим наукам. Проверка приобретенных обучающимися и соискателями ученой степени кандидата наук знаний, касающихся важнейших проблем Физической химии.

3. Формируемые учебной дисциплиной знания, умения, навыки

В результате освоения дисциплины аспиранты должны:

- знать теоретические основы физической химии, включающие учение о строении вещества, химическую термодинамику и химическую кинетику;
- сформировать теоретическое и практическое понимание о взаимосвязи между строением вещества и его реакционной способностью;
- углубленно изучить основные закономерности, определяющие направленность химических процессов, скорость их протекания, влияние на них различных факторов;
- использовать общие законы физической химии, определяющих строение веществ, направление и кинетику химических превращений в зависимости от внешних условий в своей научно-исследовательской работе
- Знать современное состояние науки в области физической химии и методы исследования веществ и материалов.

4. Объем дисциплины по видам учебной работы

Лекции в объеме 28 часов. Семинары в объеме 28 часов. Проводятся в интерактивной форме в малых группах. Семинары включают доклады аспирантов по разделам изучаемой темы и обсуждение проблем, включенных в программу дисциплины, разбор примеров, а также решения контрольных задач, выполняемых учащимися самостоятельно. Самостоятельная работа состоит в подборе и анализе литературы по заданной теме, и подготовке докладов-презентаций для разбора рассматриваемого раздела на семинарских занятиях.

Консультации в объеме 14 а.ч. проводится в форме индивидуального или, при необходимости, группового рассмотрения вопросов, вызвавших затруднения при самостоятельной подготовке к семинарским занятиям.

Освоение дисциплины завершается проведением кандидатского экзамена по специальности 02.00.04 - «Физическая химия»

номер раздела, темы	Тема, раздел дисциплины	Объем учебного времени, отведенный на освоение дисциплины ак. час/з.е.				
		Лекции	Семинары	Консультации	Самостоятельная работа	Всего по разделам
1	Введение. Предмет физической химии и основы - учения о строении вещества Разделы физической химии.	1	0	0	0	1
2	Строение вещества	3	4	4	24	35
3	Химическая термодинамика. Основные понятия и законы термодинамики	3	4	2	24	33
4	Элементы статистической термодинамики	2	2	2	12	18
5	Элементы термодинамики необратимых процессов	3	2	2	12	19
6	Растворы. Фазовые равновесия	3	2	0	12	17
7	Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса	3	2	2	12	18
8	Адсорбция и поверхностные явления	2	2	0	10	14
9	Поверхность раздела фаз	2	2	0	10	14
10	Электрохимические процессы	2	2	0	10	14
11	Кинетика химических реакций. Химическая кинетика	2	4	2	12	20
12	Катализ	2	2	0	10	14
13	Итоговый контроль. Допуск и консультация перед кандидатским экзаменом.	0	0	0	4	4
Итого по дисциплине:		28	28	14	142	216/6

5. Содержание дисциплины

1. Строение вещества

– **Основы классической теории химического строения; физические основы учения о строении молекул.** Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул. Механическая модель молекулы. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение. Структурная изомерия. Оптические изомеры. Колебания молекул. Вращение молекул.

Электронное строение атомов и молекул. Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Гибридизация. Электронная корреляция в атомах и молекулах. Ее проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия. Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Теория граничных орбиталей.

– **Симметрия молекулярных систем; электрические и магнитные свойства.** 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. 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.

– **Межмолекулярные взаимодействия; основные результаты и закономерности в строении молекул.** Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия. Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

– **Строение конденсированных фаз; поверхность 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. Жидкости. Мгновенная и колебательно-усредненная 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.). Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

2. Химическая термодинамика. 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. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах. Энтропия и ее 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. 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 ее использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

3. Элементы статистической термодинамики. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и μ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее 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, теплоемкости 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.

4. Элементы термодинамики необратимых процессов. 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. 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 Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина. Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена -Энскога.

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. Симметричная и несимметричная системы отсчета. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Осмотические явления. Парциальные мольные 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.

6. 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.

7. 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, ее 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 электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов. Электрофоретический и релаксационный эффекты.

8. Кинетика химических реакций

– **Химическая кинетика. Основные понятия химической кинетики. Феноменологическая кинетика.** 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. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна - Темкина. 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. Зависимость скорости реакции от температуры. Различные типы химических реакций.** Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии). Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермический 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. 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 радиационно-химические 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. Электрокапиллярные 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.

9. Катализ.

– **Классификация каталитических реакций.** Гомогенный катализ. Ферментативный катализ. Гетерогенный катализ. 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 Бренстеда. 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.

Дополнительные разделы специальной дисциплины «Физическая химия», необходимые для выполнения научно-исследовательской работы, осваиваются аспирантами самостоятельно под руководством научного руководителя и вопросы по ним могут быть включены в экзамен по личному заявлению аспиранта. В дополнительную программу в обязательном порядке входят вопросы (в случае выполнения работы по данному направлению), относящиеся к пунктам паспорта специальности:

10. Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.

11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении.

6. Форма промежуточной аттестации.

Проверка усвоения материала курса осуществляется посредством проведения кандидатского экзамена. Экзамен проводится в форме кандидатского экзамена в устной форме по билетам в присутствии членов экзаменационной комиссии. Билет состоит из трех вопросов входящих в общую часть программы (по одному из трех основных разделов). Также обучающемуся задается 2 вопроса по теме научно-исследовательской работы, которые определяются исходя из пунктов паспорта специальности, раскрытию которых направлена научно-исследовательская работа. в том числе из дополнительной программы. На подготовку ответа обучающемуся дается 3 часа. Ответ обучающегося экзаменационной комиссии продолжается не более 1 часа.

Критерии оценивания кандидатского экзамена:

1. знание определений, физических понятий, формулировок и доказательств утверждений
2. знание фактического материала
3. критическое и самостоятельное изложение материала
4. способность отвечать на дополнительные вопросы по программе экзамена.

Система оценивания кандидатского экзамена:

Оценка «**отлично**» выставляется в том случае, если:

- дан исчерпывающий ответ на поставленные вопросы билета
- даны ответы на дополнительные вопросы
- продемонстрировано наличие глубоких знаний в рамках программы экзамена

Оценка «**хорошо**»:

- дан достаточно полный ответ на поставленные вопросы билета
- даны ответы на большую часть дополнительных вопросов
- продемонстрировано наличие полных знаний в рамках программы экзамена

Оценка «**удовлетворительно**»:

- дан ответ на поставленные вопросы билета
- даны ответы на отдельные дополнительные вопросы
- продемонстрировано наличие знаний в рамках программы экзамена

Оценка «**неудовлетворительно**»:

- не дан ответ на поставленные вопросы билета
- не даны ответы ни на один дополнительный вопрос
- продемонстрирована недостаточность знаний в рамках программы экзамена

7. Методические материалы для проведения текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации (контрольно-измерительные материалы, оценочные средства)

Список вопросов к кандидатскому экзамену:

РАЗДЕЛ 1

Строение вещества

1. Основы классической теории строения молекул. Основные положения классической теории химического строения.
2. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.
3. Физические основы учения о строении молекул. Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий.
4. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.
5. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы.
6. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.
7. Кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы их критических точек.
8. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.
9. Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов.
10. Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.

11. Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали.
12. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда. Электронная плотность.
13. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса.
14. Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности.
15. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.
16. Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия
17. Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.
18. Симметрия молекулярных систем. Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций.
19. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. π -Электронное приближение.
20. Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул. Орбитальные корреляционные диаграммы.
21. Электрические и магнитные свойства. Дипольный момент и поляризуемость молекул.
22. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана.
23. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.
24. Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул.
25. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.
26. Межмолекулярные взаимодействия. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий.
27. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы.
28. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь.
29. Строение конденсированных фаз. Структурная классификация конденсированных фаз.
30. Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура.
31. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах.
32. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.
33. Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов.
34. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.
35. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы.
36. Аморфные вещества. Особенности строения растворов и расплавов полимеров.
37. Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми.
38. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.
39. Жидкости. Мгновенная и колебательно усреднённая структура жидкости.
40. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции.
41. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов.
42. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.

43. Мицеллообразование и строение мицелл. Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).
44. Поверхность конденсированных фаз. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз.
45. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

РАЗДЕЛ 2

Химическая термодинамика. Основные понятия и законы термодинамики.

1. Основные понятия термодинамики: изолированные, закрытые и открытые системы, равновесные и неравновесные процессы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные.
2. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.
3. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия.
4. Закон Гесса. Стандартные состояния. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа.
5. Второй закон термодинамики. Энтропия и её изменения в обратимых и необратимых процессах.
6. Теорема Карно – Клаузиуса. Фундаментальные уравнения. Характеристические функции.
7. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Химические потенциалы.
8. Принцип равновесия Гиббса. Условия равновесия. Критерии устойчивости. Критерии самопроизвольного протекания процессов.
9. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа.
10. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций.
11. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

Элементы статистической термодинамики

12. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и μ -пространства. Эргодическая гипотеза.
13. Термодинамическая вероятность и её связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.
14. Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения.
15. Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция.
16. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы.
17. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.
18. Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор».
19. Составляющие внутренней энергии, теплоёмкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.
20. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.
21. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.

22. Распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Вырожденный идеальный газ.
23. Электроны в металлах. Уровень Ферми.
24. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая.

Элементы термодинамики необратимых процессов

25. Неравновесные процессы и их описание. Тензор давлений. Баланс потенциальной энергии, баланс кинетической энергии.
26. Полная и внутренняя энергия, закон сохранения энергии. Принцип локального равновесия.
27. Уравнения баланса энтропии, производство энтропии. Обобщенная теорема Карно – Клаузиуса.
28. Потоки и силы. Уравнения линейной неравновесной термодинамики. Ограничения, вытекающие из второго начала.
29. Принцип Кюри. Соотношения взаимности Онзагера. Принцип микроскопической обратимости.
30. Соотношения Онзагера – Казимира. Термогидродинамические дифференциальные уравнения.
31. Различные типы неравновесных процессов (теплопроводность, химические реакции, термомеханический эффект, термомолекулярная разность давлений, термодиффузия).
32. Электрокинетические явления. Стационарные состояния. Теорема о минимуме производства энтропии.
33. Нелинейная неравновесная термодинамика (общие положения). Термодиффузия и её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энского.

Растворы. Фазовые равновесия

34. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля.
35. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.
36. Стандартные состояния при определении химических потенциалов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.
37. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия.
38. Осмотические явления. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.
39. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

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

40. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
41. Двухкомпонентные системы. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси. Диаграммы фазовых равновесий двухкомпонентных систем.
42. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста. Трехкомпонентные системы. Диаграммы трехкомпонентных систем.

Адсорбция и поверхностные явления

43. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента.

44. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.
45. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Адсорбция из растворов.
46. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Поверхность раздела фаз

47. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя.
48. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха).

РАЗДЕЛ 3

Электрохимические процессы

1. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов.
2. Сольватация ионов и нейтральных молекул в растворах. Диссоциация электролитов в растворах.
3. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов.
4. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.
5. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента.
6. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала.
7. Гальванические элементы без жидкостного соединения и с жидкостным соединением. Определение коэффициентов активности электролита на основе измерений ЭДС гальванического элемента с жидкостным соединением.
8. Построение шкалы рН водных растворов. Функции кислотности.
9. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша.
10. Электрофоретический и релаксационные эффекты. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена.

Кинетика химических реакций. Химическая кинетика

11. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики.
12. Способы определения скорости реакции. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.
13. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий.
14. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина.
15. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций.
16. Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

17. 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).
18. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.
19. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул.
20. Время релаксации в молекулярных системах. Теория столкновений. Теория переходного состояния (активированного комплекса).
21. Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации.
22. Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена.
23. Теория РРKM. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.
24. Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.
25. Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы.
26. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.
27. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя.
28. Теория Гуи – Чапмена – Грэма. Электрокапиллярные явления, уравнение Липпмана. Скорость и стадии электродного процесса.
29. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.
30. Химические источники тока, их виды.
31. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

Катализ

32. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.
33. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа.
34. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брэнстеда.
35. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ.
36. Нуклеофильный и электрофильный катализ.
37. Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.
38. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.
39. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов.
40. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.

41. Современные теории гетерогенного катализа. Основные промышленные каталитические процессы.

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Для проведения лекций и семинаров используются аудитории, оснащенные компьютером, мультимедийным проектором, доской и экраном. Самостоятельная работа осуществляется в аудитории, оснащенной компьютерами с выходом в интернет.

9. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

Основная литература

1. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001
2. Афанасьев, Б. Н. Физическая химия : учебное пособие / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. — Санкт-Петербург : Лань, 2012. — 416 с. — ISBN 978-5-8114-1402-4. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/4312>
3. Горшков, В.И. Основы физической химии : учебник / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. — 6-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2017. — 410 с. — ISBN 978-5-00101-539-0. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань» : [сайт]. — URL: <https://e.lanbook.com/book/97412>
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебное пособие. – 3-е изд., СПб: Изд-во «Лань», 2015 – 672 с.
Дамаскин, Б. Б. Электрохимия : учебное пособие / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — 3-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 672 с. — ISBN 978-5-8114-1878-7. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/58166>
5. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика, изд-во Бином, 2010.
6. Смирнова Н.А., Методы статистической термодинамики в физической химии – М.: Высшая школа, 1982
7. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: изд-во МГУ: «Наука», 2006.
8. Готтштайн, Г. Физико-химические основы материаловедения : учебное пособие / Г. Готтштайн ; под редакцией В. П. Зломанова ; перевод с английского К. Н. Золотовой, Д. О. Чаркина. — 3-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2017. — 403 с. — ISBN 978-5-00101-446-1. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань» : [сайт]. — URL: <https://e.lanbook.com/book/94155>
9. Буданов, В. В. Химическая термодинамика : учебное пособие / В. В. Буданов, А. И. Максимов ; под редакцией О. И. Койфман. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 320 с. — ISBN 978-5-8114-2271-5. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/89932>
10. Буданов, В. В. Химическая кинетика : учебное пособие / В. В. Буданов, Т. Н. Ломова, В. В. Рыбкин. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 288 с. — ISBN 978-5-8114-1542-7. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/42196>
11. Луков, В. В. Физические методы исследования в химии : учебное пособие / В. В. Луков, И. Н. Щербаков. — Ростов-на-Дону : ЮФУ, 2016. — 216 с. — ISBN 978-5-9275-2023-7. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/114513>
12. Физическая химия : учебное пособие / В. И. Грызунов, И. Р. Кузеев, Е. В. Пояркова [и др.]. — 3-е изд., стер. — Москва : ФЛИНТА, 2019. — 251 с. — ISBN 978-5-9765-1963-3.

— Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/122598>

13. Марахова А.И. Физическая химия: учебник. – Москва, Изд-во «ГЭОТАР-Медиа», 2020 – 240 с.

14. Салем Р.Р. Физическая химия. Начала теоретической электрохимии. – 3-е изд., Москва: Изд-во «ЛЕНАНД», 2020 – 318 с.

Дополнительная литература

1. В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А.Успенская, Н.Е.Кузьменко, В.В.Лунин. Основы физической химии. Теория и задачи: Учебное пособие для вузов. – М.: Экзамен, 2005.

2. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие. М.: Издательство "Лаборатория знаний", 2017.

3. Степанов Н.Ф., Квантовая механика и квантовая химия – М.: «Мир», 2001

4. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. 4-е изд. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2013

5. Эткинс П. Физическая химия - Т.1-2. - М.: Мир. 1980 .

6. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982.

7. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: ЛГУ. Ч. I и II. 1967. Ч.III 1969

8. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. – М.: Химия, 2001 Практическая химическая кинетика. Мельников М.Я (ред.). СПб.: изд-во СПб ун-та – изд-во МГУ, 2006.

9. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. Экзамен, М.: 2006

10. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: учебник. – 4-е изд. – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2008

11. Щеголев И.Ф. Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики: учеб. пособие. – 2-е изд., испр. - Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2008

12. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности: учебник-монография. – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2008.

13. Грибов Л.А. Элементы квантовой теории строения и свойств молекул: учеб. пособие. - Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2010.

14. Миомандр Ф. и др. Электрохимия. Перевод с франц. Грасевича В.Н. М.: Техносфера. 2008

15. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика, пер. с англ. – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2010.