

Федеральное агентство научных организаций  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
**ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКА-  
ДЕМИИ НАУК (ИХТТ УрО РАН)**



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХТТ УрО РАН

В. Л. Кожевников

« 09 » 09 2015 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре  
по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки  
(уровень подготовки кадров высшей квалификации)

Направленность (профиль) программы: Физическая химия

Квалификация: Исследователь. Преподаватель-исследователь.

ЕКАТЕРИНБУРГ

2015 г.

Составители:

Заведующий аспирантурой, к.х.н., доцент



Н.С.Кожевникова

Старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии  
и спектроскопии им. проф. А.Л.Ивановского, к.ф.-м.н.



А.С.Ворох

Рецензент:

Ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии  
и спектроскопии им. проф. А.Л.Ивановского, д.х.н.



Е.В.Шалаева

Согласовано:

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.



Т.А. Денисова

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА РАССМОТРЕНА И ОДОБРЕНА на заседании Учёного совета  
ИХТТ УрО РАН протокол № 9 от «14» сентября 2015 г.

## АННОТАЦИЯ

Рабочая программа дисциплины «Физическая химия» составлена на основании Программы-минимум кандидатского экзамена по физической химии, разработанной экспертным советом Высшей аттестационной комиссии по химии (по неорганической химии) при участии Института физической химии РАН и Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и утвержденной приказом Минобрнауки России от 8 октября 2007 г. № 274 (зарегистрирован Минюстом России 19 октября 2007 г., регистрационный № 10363).

Рабочая программа «Физическая химия» соответствует требованиям, обязательным при реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования - программ подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки кадров высшей квалификации 04.06.01 Химические науки (далее соответственно - программа аспирантуры, направление подготовки). Упомянутые требования установлены Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации) (Приказ Министерства образования и науки Российской Федерации от 30.07.2014 г. № 869).

В рабочей программе используются следующие сокращения:  
ИХТТ УрО РАН - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук;  
УК - универсальные компетенции;  
ОПК - общепрофессиональные компетенции;  
ПК - профессиональные компетенции;  
ООП – основная образовательная программа;  
ФГОС ВО - федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования.

Дисциплина «Физическая химия» относится к вариативной части (обязательные дисциплины) учебного плана ООП аспирантуры по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» и направленности «Физическая химия» (Квалификация: Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Аспирант по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки готовится к следующим видам профессиональной деятельности: научно-исследовательская деятельность в области химии и смежных наук; преподавательская деятельность в области химии и смежных наук..

Направленность (профиль) профессиональной деятельности: Физическая химия.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника, освоившего программу аспирантуры, универсальных компетенций УК-1, УК-3, УК-5, общепрофессиональных компетенций ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3 и профессиональных компетенций ПК-1.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, самостоятельная работа.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

*Итоговый контроль.* Для контроля усвоения дисциплины учебным планом ООП предусмотрен кандидатский экзамен.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, 108 академических часов. Программой дисциплины предусмотрены: 14 часов на лекции, 6 часов на кандидатский экзамен и 88 часов самостоятельной работы аспирантов.

## 1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Цель изучения дисциплины – получение аспирантами углубленных знаний о теоретическом и экспериментальном исследовании физической химии, развитие приобретенных ими навыков исследования путем использования накопленных знаний в анализе и интерпретации результатов, получаемых при выполнении темы научно-квалификационной работы.

Задачи дисциплины: изучение аспирантами физической химии; более тесно связать теорию с практикой и развить навыки исследователя сложных многокомпонентных систем разного уровня; превратить имеющиеся обширные 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, четко представлять цели и задачи выполняемых исследований, понимать, что внесено автором в науку и практику и уметь отстаивать свое мнение.

## 2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ООП

- 2.1. Учебная дисциплина «Физическая химия» является обязательной дисциплиной и входит в вариативную часть учебного плана ООП.
- 2.2. Данная программа строится на преемственности программ в системе высшего образования и предназначена для аспирантов ИХТТ УрО РАН, прошедших обучение по программам подготовки магистров или специалистов, прослушавших в высших учебных заведениях (университетах) соответствующие курсы и имея по ним положительные оценки. Она основывается на положениях, отраженных учебных программах указанных уровней. В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе.
- 2.3. Дисциплина «Физическая химия» направлена на подготовку к сдаче кандидатского экзамена по физической химии.

## 3. ТРЕБОВАНИЯ К РЕЗУЛЬТАТАМ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Процесс изучения дисциплины «Физическая химия» направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ООП по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки:

### 1. Универсальных компетенций:

- способности к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);
- готовности участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);
- готовность использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языке (УК-4);
- способности планировать и решать задачи собственного профессионального и личного развития (УК-5).

## **2. *Общепрофессиональных компетенций:***

- способности самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовности организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);
- готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

## **3. *Профессиональных компетенций:***

способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по специальности (направленности) 02.00.04 Физическая химия (ПК-1).

По окончании изучения дисциплины аспиранты должны будут

### ***знать:***

- основные понятия, соотношения и способы теоретического описания изучаемой физической химии,
- методы критического анализа и оценки современных научных достижений, а также методы генерирования новых идей при решении исследовательских и практических задач, в области физической химии и в междисциплинарных областях;

### ***уметь:***

- применять полученные знания при выполнении практических заданий, расчетов, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение,
- анализировать альтернативные варианты решения исследовательских и практических задач и оценивать потенциальные выигрыши/проигрыши реализации этих вариантов
- при решении исследовательских и практических задач генерировать новые идеи, поддающиеся операционализации исходя из наличных ресурсов и ограничений;

### ***владеть:***

- основами математического аппарата применяемого для описания физической химии,
- навыками проведения теоретического исследования в различных областях физической химии,
- способностью приобретать новые знания, используя современные образовательные и информационные технологии, излагать материал в ясной и доступной форме,
- навыками анализа возможности создания новых методик и технологий на базе проведенных исследований,
- навыками планирования научного исследования, анализа получаемых результатов и формулировки выводов,
- навыками критического анализа и оценки современных научных достижений и результатов деятельности по решению исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях,
- навыками анализа основных мировоззренческих и методологических проблем, в т.ч. междисциплинарного характера, возникающих в науке на современном этапе ее развития,
- навыками критической оценки эффективности различных методов и технологий научной коммуникации на государственном и иностранном языках.

## 4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

### 4.1 Разделы дисциплины и виды занятий

Наименование разделов и тем	Трудоемкость (в ЗЕТ)	Объем работы (в часах)	Всего учебных занятий (в часах)		
			лекции	лабораторные занятия	самостоятельная работа
1	2	3	4	5	6
<b>Раздел 1. Строение вещества</b>					
Тема 1. Основы классической теории химического строения.		4	2		2
Тема 2. Физические основы учения о строении молекул.		4			4
Тема 3. Симметрия молекулярных систем.		4			4
Тема 4. Электрические и магнитные свойства.		6	2		4
Тема 5. Межмолекулярные взаимодействия.		2			2
Тема 6. Основные закономерности в строении молекул.		2			2
Тема 7. Строение конденсированных фаз.		8	2		6
Тема 8. Поверхность конденсированных фаз.		6	2		4
<b>Раздел 2. Химическая термодинамика</b>					
Тема 1. Основные понятия и законы термодинамики.		6			6
Тема 2. Элементы квантовой химии.		8	2		6
Тема 3. Элементы статистической термодинамики.		2			2
Тема 4. Элементы термодинамики необратимых процессов.		2			2
Тема 5. Растворы. Фазовые равновесия.		4			4
Тема 6. Гетерогенные системы.		2			2
Тема 7. Адсорбция и поверхностные явления.		4			4
Тема 8. Электрохимические процессы.		4			4
<b>Раздел 3. Кинетика химических реакций</b>		16	2		14
<b>Раздел 4. Катализ</b>		18	2		16
<b>Кандидатский экзамен</b>		<b>6</b>			
<b>Всего по дисциплине</b>	<b>3</b>	<b>108</b>	<b>14</b>		<b>88</b>

### 4.2. 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,  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали.  $\pi$ -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 химии. 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  $\Gamma$ - и  $\mu$ -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. 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 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 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.

**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.

Электрокаплярные 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:

- а) аудиторные занятия (лекционно-семинарская форма обучения);
- б) организация самостоятельной образовательной деятельности аспирантов;
- г) контрольные мероприятия в процессе обучения и по его окончанию;
- д) организация и проведение консультаций;
- е) кандидатский экзамен.

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.

Для расширения знаний по дисциплине рекомендуется использовать Интернет-ресурсы: проводить поиск в различных поисковых системах, таких как [www.rambler.ru](http://www.rambler.ru), [www.yandex.ru](http://www.yandex.ru), [www.google.ru](http://www.google.ru), [www.yahoo.com](http://www.yahoo.com). Каждому аспиранту рекомендуется иметь собственный рабочий кабинет на сайте Центральной научной библиотеки УрО РАН (Система "Web-кабинет ученого": <http://i.uran.ru/webcab/>).

## **6. СТРУКТУРА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА. МЕТОДИКА ЕГО ПРОВЕДЕНИЯ**

Процедура проведения экзамена регламентирована правилами сдачи кандидатских экзаменов в соответствии с Приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 28 марта 2014 г. N 247 г. Москва "Об утверждении Порядка прикрепления лиц для сдачи кандидатских экзаменов, сдачи кандидатских экзаменов и их перечня", а также в соответствии с «Положением о порядке прикрепления лиц для сдачи кандидатских экзаменов, сдачи кандидатских экзаменов и их перечня» и «Положением об экзаменационной комиссии по организации приема вступительных и кандидатских экзаменов в аспирантуре» в ИХТТ УрО РАН.

Экзамен проводится на русском языке в устно-письменной форме по билетам. Для проведения экзамена формируется экзаменационная комиссия из числа наиболее опытных и квалифицированных сотрудников Института, являющихся ведущими специалистами по профилю «Физическая химия». Экзаменационная комиссия состоит не менее, чем из 3 специалистов, имеющих ученую степень кандидата или доктора наук, в том числе 1 доктор наук.

Структура экзамена:

1. Устный ответ на три вопроса по изученным разделам и темам настоящей рабочей программы. Время подготовки ответа – 60 мин.

2. Беседа с экзаменационной комиссией по вопросам, связанным с научными интересами аспиранта в области физической химии в соответствии с темой научно-квалификационной работы.

Все сдающие экзамен аспиранты получают билеты одновременно, время подготовки ответа – 60 минут. После ответа на предложенные в билете вопросы, члены экзаменационной комиссии задают поступающему вопросы, связанные с его научными интересами в области физической химии. Уровень знаний аспиранта оценивается экзаменационной комиссией по пятибалльной системе.

## **7. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **Основная литература**

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2010 г.
2. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007.
3. Ягодковский 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.

### **Дополнительная литература**

1. Еремин Е.Н. Основы кинетики химических реакций. М.: Высшая школа, 1976.
2. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия в 2-х кн. М.: Иностранная литература, 1962.
3. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. / Под ред. Б.П.Никольского. Изд. 2-е. Л. Химия. 1987.
4. Герасимов Я.И. Курс физической химии. М. 1973.

5. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
6. Жуховицкий А.А., Л.А. Шварцман. Физическая химия. М.: Металлургия, 1987.
7. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1982.
8. Курс физической химии / под ред. Герасимова Я.И. Т.1. М.: Химия, 1970 г., Т.2. М.: Химия, 1973 г.
9. Даниэль Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978 г.
10. Физическая химия в 2-х кн. / под ред. Краснова К.С. М.: Высшая школа, 1995.
11. Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984.
12. Батлер Дж.Н. Ионный равновесия (математическое описание) / Пер. с англ. Л.: Химия, 1973.
13. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. КолосС, 2008.
15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978.
16. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Издательский центр «Академия», 2003.
17. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Химия, 1972.
18. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964.
19. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982.
20. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
21. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир. 1979.
22. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир. 2007
23. Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989.

**Программное обеспечение:**

- библиотека (база) структурных данных неорганических веществ ICSD (Karlsruhe, Германия) версии 2015-1. Версия программы для работы с этой базой FindIt v 1.9.6;
- персональные компьютеры с установленным системным программным обеспечением (операционная система Windows, офисный пакет Microsoft Office);
- комплекс программного обеспечения для выполнения первопринципного квантовохимического моделирования Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP);
- серверные операционные системы Windows Server - Standard.