

**Программа по физической химии для поступающих в аспирантуру на
кафедру электрохимии по направленностям «электрохимия» и
«химия высоких энергий»**

I. Термодинамика и статистическая термодинамика

1. Основные понятия феноменологической термодинамики. Термодинамические свойства систем. Интенсивные и экстенсивные величины. Функции состояния и уравнения состояния. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия. Теплоемкости. Закон Гесса, уравнение Кирхгофа.
2. Второй закон термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Неравенство Клаузиуса. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса. Критерии термодинамического равновесия систем и самопроизвольности протекания процессов.
3. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Фундаментальное уравнение Гиббса. Уравнения Гиббса – Гельмгольца. Третий закон термодинамики, теорема Нернста, постулат Планка. Стандартные термодинамические функции веществ.
4. Растворы. Парциальные термодинамические величины. Химический потенциал. Уравнение Гиббса – Дюгема. Летучесть и активность. Закон действующих масс и константа равновесия. Уравнения изотермы, изобары и изохоры химической реакции.
5. Гетерогенные системы. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клайперона – Клаузиуса. Диаграммы состояния.
6. Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция. Изотермы адсорбции Гиббса и Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция. Адсорбционные методы исследования дисперсных систем.
7. Микро- и макросостояния системы. Фазовое пространство. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана, средние величины. Квантовая статистика. Распределение Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака.
8. Поступательная сумма по состояниям и расчет термодинамических свойств идеального газа. Вращательная, колебательная и электронная суммы по состояниям. Суммы по состояниям молекулы и системы молекул. Стандартные суммы по состояниям и расчет констант химического равновесия.

II. Химическая кинетика

1. Основные понятия феноменологической кинетики: простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Кинетический закон действующих масс, константа скорости.
2. Способы определения скорости реакции. Кинетические уравнения для простых реакций. Порядок реакции, способы его определения.
3. Сложные химические реакции. Квазистационарное приближение, метод Боденштейна. Кинетические уравнения для обратимых, последовательных и параллельных реакций. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции.
4. Зависимость скорости реакции от температуры, уравнение Аррениуса, энергия активации, способы ее определения.
5. Теория активных столкновений, расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Мономолекулярные реакции, схема Линдемана.
6. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Расчет константы скорости.

III. Основы электрохимии (только для поступающих по специальности «электрохимия»)

1. Ион-дипольные взаимодействия в растворах электролитов. Модель Борна и ее ограничения. Числа сольватации, методы их определения.
2. Ион-ионные взаимодействия в растворах электролитов. Модель Дебая-Хюккеля для расчета коэффициентов активности, пределы ее применимости. Поведение коэффициентов активности при высоких концентрациях электролитов.
3. ЭДС электрохимической цепи. Равновесные потенциалы, уравнение Нернста. Электроды сравнения для водной и неводных сред.
4. Строение заряженной межфазной границы электрод/раствор при электростатической адсорбции ионов и при адсорбции с переносом заряда. Модель Гуи-Чапмена. Адсорбционные методы определения поверхности электродов.
5. Кинетика электродных процессов в условиях диффузионных ограничений. Вращающийся дисковый электрод. Полярография. Вольтамперометрия. Микроэлектроды.
6. Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. Влияние температуры, потенциала и концентрации электролита фона на скорость электродного процесса.

IV. Основы химии высоких энергий (только для поступающих по специальности «химия высоких энергий»)

1. Энергетическая шкала в химии. Физические методы инициирования химических реакций. Термическая химия и химия высоких энергий. Особенности химии высоких энергий (термодинамические и кинетические аспекты). Энергетический выход химических реакций. Радиационно-химический и квантовый выход и способы их определения.
2. Основы взаимодействия ионизирующего и неионизирующего излучения с веществом. Механизмы потерь энергии при действии ионизирующего излучения на вещество. Определение линейной передачи энергии. Пространственное распределение событий ионизации и его влияние на кинетику химических реакций.
3. Временная шкала радиационно-химических и фотохимических процессов. Принципы выделения физической, физико-химической и химической стадий. Влияние фазового состояния. Пострадиационные процессы.
4. Катион-радикалы как первичные интермедиаты радиационно-химических процессов. Общие свойства, методы регистрации и основные типы реакций.
5. Сольватированный электрон в химии. Образование, методы регистрации и свойства. Общие представления о динамике сольватации электрона и моделях сольватированного электрона. Термодинамические характеристики, коэффициент диффузии и подвижность. Особенности кинетики реакций сольватированных электронов.
6. Электронно-возбужденные состояния в фотохимии и радиационной химии. Основы фотофизики. Диаграмма Яблонского. Кинетика процессов с участием электронно-возбужденных состояний (перенос энергии, тушение, химические реакции).