

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру по специальности "Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества"

I. Химическая термодинамика.

1. Базовые понятия химической термодинамики

Изолированные, открытые и закрытые системы. Интенсивные и экстенсивные параметры состояния системы. Функции состояния. Теплота. Работа. Внутренняя энергия. Энтальпия. Уравнение состояния. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса.

2. Основные законы термодинамики. Термохимия

Формулировка первого начала термодинамики для различных термодинамических процессов. Теплоемкость. Теплоемкость идеального газа. Уравнение адиабаты. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Энергия химических связей. Зависимость теплового эффекта от температуры (уравнение Кирхгофа). Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплоты сгорания. Теплоты образования. Формулировка второго начала термодинамики. Тепловой двигатель. Цикл Карно. Энтропия. Свойства энтропии. Критерии самопроизвольности процессов в изолированной системе. Третье начало термодинамики. Постулат Планка. Методы расчета энтропии. Обратимые и необратимые процессы.

3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал

Характеристические функции. Термодинамические потенциалы – внутренняя энергия, энтальпия, потенциал Гельмгольца, потенциал Гиббса. Фундаментальные уравнения и термодинамические соотношения между термодинамическими величинами. Условия, определяющие направленность химической реакции. Химический потенциал. Минимальная работа, совершаемая внешним источником. Химический потенциал компонентов идеальной газовой смеси. Летучесть.

4. Термодинамика растворов

Основные определения. Растворы газов в жидкостях. Закон Генри. Первый закон Рауля. Идеальные растворы. Химический потенциал идеального раствора. Химический потенциал реального раствора. Активность. Теория слабых растворов. Коллигативные свойства растворов. Понижение температуры замерзания растворов. Повышение температуры кипения растворов. Осмос. Уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления. Описание коллигативных свойств с помощью теории слабых растворов. Давление пара над жидкой смесью. Отклонение от закона Рауля. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные растворы. Законы Коновалова. Ограниченно смешивающиеся жидкости. Активность и коэффициент активности сильных электролитов. Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Работа образования ионной атмосферы. Коэффициент активности в теории сильных электролитов.

5. Термодинамика химического и фазового равновесия

Условия химического равновесия. Закон действующих масс. Химическая переменная. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца реакции. Уравнения Вант-Гоффа (изотерма химической реакции). Зависимость константы равновесия от температуры. Гетерогенные химические равновесия. Основные определения теории фазового равновесия. Правило фаз Гиббса. Фазовые равновесия однокомпонентных систем. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Критическое состояние вещества. Примеры фазовых равновесий (диаграмм) в однокомпонентных системах: диаграмма состояния воды, диаграмма состояния серы. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава. Эвтектика.

6. Термодинамика адсорбции и поверхностные явления

Типы адсорбционных взаимодействий. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Неконкурентная недиссоциативная адсорбция. Конкурентная недиссоциативная адсорбция. Диссоциативная адсорбция. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции паров Брунауэра, Эмметта и Теллера (уравнение БЭТ). Термодинамическое определение поверхностного натяжения. Разделяющая поверхность Гиббса. Вклад межфазового слоя в термодинамические величины. Эффект кривизны поверхности в термодинамических уравнениях. Равновесие наноразмерной капли с макроскопической внешней фазой. Работа образования капли в общем случае теории Гиббса при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности. Уравнение адсорбции Гиббса. Уравнение Гиббса-Толмана-Кёнига-Баффа. Классическая теория поверхностного натяжения. Основные положения классической теории. Поверхностное давление. Уравнение Лапласа. Уравнение Кельвина (Томсона). Работа образования капли из пересыщенного пара. Функция распределения капель по размерам в равновесном паре. Критический зародыш.

Рекомендуемая литература

1. А.А. Онищук, Химическая термодинамика (в 3-х частях). Учебное пособие, Новосибирск, НГУ, 2015.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Москва, Наука, 1989.
3. Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремине др., Курс физической химии, под ред. Я. И. Герасимова, издательство «Химия», Москва-Ленинград, 1964.
4. Р. Кубо. Термодинамика, Москва, Мир, 1970.
5. В.И. Горшков, И.А. Кузнецов, Основы физической химии. Москва, МГУ, 1993.
6. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», Новосибирск, 1966
7. Дж. В. Гиббс, Термодинамика и статистическая механика. Наука, Москва, 1982
8. С. Оно, С. Кондо, Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. Изд. иностранной литературы, Москва, 1963.
9. Я. И. Френкель Кинетическая теория жидкостей. Москва-Ленинград, Изд. АН СССР, 1959.

II. Химическая кинетика

1. Предмет и основные понятия химической кинетики

Скорость химической реакции. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции. Порядок реакции. Температурная зависимость константы скорости. Закон Аррениуса. Предэкспонент и энергия активации константы скорости.

2. Формальная кинетика

Формальная кинетика простых реакций первого, второго и третьего порядков, обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$. Формальная кинетика сложных реакций. Последовательные и параллельные реакции. Решение системы кинетических уравнений для последовательных реакций методом детерминантов. Приближение квазистационарных концентраций. Условия применения и анализ точности приближения квазистационарных концентраций на примере последовательности реакций $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Лимитирующая стадия сложного химического процесса.

Тепловой взрыв. Реакции в открытых системах. Реактор идеального перемешивания. Реактор идеального вытеснения.

Связь констант скорости прямой и обратной реакций. Принцип детального равновесия. Уравнение детального баланса и его применение для вычисления констант скорости элементарных процессов.

3. Внутримолекулярные и межмолекулярные процессы обмена энергией

Перенос электронной энергии. Неадиабатические переходы. Параметр адиабатичности. Формула Ландау-Зинера (см. 9). Релаксация по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. Обмен между колебательными и поступательными степенями свободы (V-T процессы). Модель гармонического осциллятора с внешней силой. Формула Ландау-Теллера. Кинетические уравнения для заселенностей уровней энергии в отсутствие и при наличии химических реакций.

4. Мономолекулярные реакции

Типы мономолекулярных реакций. Микроканоническая константа скорости. Квантовый и классический варианты теории Касселя. Зависимость константы скорости мономолекулярного распада от давления. Схема Линдемана. Переходное давление $p_{1/2}$ для реакции диссоциации двухатомных молекул. Модель «сильных» столкновений. Положение области перехода ($p_{1/2}$) для многоатомных молекул. Температурная зависимость k_{∞} . Зависимость от давления константы скорости реакции рекомбинации, обратной мономолекулярной реакции распада. Теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРKM). Выражение для микроканонической константы скорости мономолекулярной реакции. Плотность колебательных состояний молекулы и сумма состояний активированного комплекса.

5. Бимолекулярные реакции.

Сечение, константа скорости и вероятность элементарного процесса. Выражение константы скорости через дифференциальное сечение реакции. Принцип детального равновесия. Теория столкновений. Модель «линии центров» для бимолекулярной реакции. Сечение реакции и его зависимость от кинетической энергии относительного движения реагентов. Расчет константы скорости бимолекулярной реакции.

Тримолекулярные реакции. Оценка в рамках теории столкновений константы скорости тримолекулярной реакции как последовательности бимолекулярных реакций.

6. Механизм элементарного акта химического превращения. Теория переходного состояния

Адиабатическое приближение. Поверхность потенциальной энергии. Графическое представление поверхности потенциальной энергии для трехатомной системы. Активационный барьер и координата реакции.

Основные предположения теории переходного состояния и выражение для константы скорости. Вычисление константы скорости для мономолекулярных реакций в пределе низких и высоких температур. Нормальное значения предэкспонента константы скорости мономолекулярной реакции. Вариация значения предэкспонента в зависимости от строения переходного состояния. Вычисление константы скорости бимолекулярной реакции в приближении «рыхлого» переходного состояния. Расчет стерического фактора. Особенности теории переходного состояния с учетом квантовых эффектов. Кинетический изотопный эффект.

Туннельный эффект в элементарных химических реакциях. Зависимость вероятности туннелирования от ширины барьера и массы туннелирующей частицы. «Расстояние туннелирования» протона (атома водорода) и электрона. Изотопный эффект в реакциях туннелирования. Кинетика туннельных реакций. Примеры реакций туннелирования в природе.

7. Кинетика реакций в жидкости

Диффузионный и кинетический пределы константы скорости. Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции нейтральных частиц. Частота столкновений и частота встреч реагентов в растворе. Время жизни клеточной пары. Эффект клетки. Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции ионов.

Теория переходного состояния для реакций в жидкости. Учет сольватации ионов в рамках теории Дебая-Хюккеля. Влияние ионной силы раствора на константу скорости бимолекулярной реакции с участием ионов.

Сольватация. Борновская модель сольватации. Влияние сольватации на константу скорости бимолекулярной реакции с участием ионов.

Реакции переноса электрона в растворах. Теория Маркуса. Энергия реорганизации среды. Константа скорости.

8. Цепные реакции

Неразветвленные цепные реакции. Кинетика установления квазистационарного режима протекания неразветвленной цепной реакции. Скорость цепной реакции. Средняя длина цепи. Примеры цепных реакций: реакция хлорирования водорода, разложение озона в атмосфере с участием фреонов.

Кинетика гибели радикалов на поверхности. Константа скорости гибели радикалов на поверхности в диффузионном и кинетическом пределах.

Разветвленные цепные реакции. Кинетика протекания разветвленной цепной реакции. Предельные явления. Реакция окисления водорода. Первый и второй пределы воспламенения. Полуостров воспламенения. Механизмы разветвления цепей. Энергетическое разветвление цепей.

9. Фотохимические реакции

Основные и возбужденные электронные состояния молекул. Поглощение света молекулами. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Квантовый выход. Константа скорости фотовозбуждения. Принцип Франка-Кондона. Квантовомеханический анализ вероятности переходов между электронно-колебательными состояниями молекул под действием излучения. Фактор Франка-Кондона.

Основные фотофизические и фотохимические процессы в сложных молекулах. Диаграмма Яблонского. Влияние кинетических параметров элементарных фотоинициируемых процессов на интегральные характеристики фотохимических реакций.

Неадиабатические переходы. Формула Ландау-Зинера (см. 3). Предиссоциация.

10. Химическая индукция и катализ

Химическая индукция. Сопряженные реакции. Фактор индукции.

Химический катализ. Снижение энергии активации как основной фактор каталитического ускорения реакций.

Автокатализ. Колебательные реакции. Механизм Лотки. Предельные циклы.

Ферментативный катализ. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Константа Михаэлиса.

Гетерогенный катализ и реакции на поверхности раздела газ-твердое тело. Физическая и химическая адсорбция. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда для катализа бимолекулярной реакции поверхностью.

Рекомендуемая литература

1. Красноперов Л.Н., Химическая кинетика. Учебное пособие. Новосибирск, 1988.
2. Бакланов А.В., Химическая кинетика. Учебное пособие. Новосибирск, 2009.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
4. Никитин Е.Е., Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.

5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматлит, 2004.
6. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М., Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
7. Levine R.D., Molecular Reaction Dynamics, Cambridge, University Press, 2005.
8. Робинсон П., Холбрук К., Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
9. А.Б. Докторов, К.Л. Иванов, Основы теории элементарных реакций. Учебное пособие. Новосибирск, 2017.

III. Электронная структура и спектроскопия атомов и молекул

1. Электронная структура атомов и молекул

Атомные термы. Классификация атомных термов. Термы многоэлектронных атомов в приближениях $[L,S]$ и $[j,j]$ связей, правила Хунда. Правила отбора для электронных переходов. Периодическая система химических элементов и принцип построения. Атомы во внешних полях. Эффекты Зеемана и Пашена-Бака. Эффект Штарка. Продольное и поперечное наблюдение излучения.

Двухатомные молекулы. Приближение Борна-Оппенгеймера. Потенциальные кривые. Непрерывные точечные группы симметрии $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$. Классификация термов двухатомных молекул. Метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей для двухатомных молекул. Правила Вигнера-Витмера.

Многоатомные молекулы. Электронная структура многоатомных молекул. Симметрия многоатомных молекул: конечные точечные группы симметрии и их представления. Построение таблиц характеров групп.

Метод молекулярных орбиталей для многоатомных молекул. Приближение Хюккеля. Циклические системы, альтернантные системы.

Использование представлений симметрии при рассмотрении реакционной способности, правила Вудворда – Хоффмана для синхронных реакций.

Комплексные соединения. Теория кристаллического поля. Теория поля лигандов.

2. Оптическая спектроскопия

Электронная спектроскопия. Колебательная структура электронных переходов. Принцип Франка-Кондона. Диаграммы Яблонского. Запрещенные переходы. Заимствование интенсивности при учете малых взаимодействий.

Виды люминесценции: природа и условия наблюдения. Поляризация люминесценции и ее тушение. Контактный и дистанционный механизм тушения. Теория диффузионного тушения. Концентрационное тушение и миграция энергии. Теория резонансной миграции Фёрстера.

Колебательная спектроскопия. Групповая систематика колебаний, правила отбора. Теория интенсивности в ИК и КР. Теория формы спектральных линий.

Электрон-колебательные взаимодействия. Эффекты Яна-Теллера и Реннера-Теллера.

Вращательная спектроскопия. Вращательные спектры и структура молекул. Систематика вращательных состояний двухатомных молекул по отношению к инверсии всех частиц. Правила отбора для вращательных, колебательных и электрон-колебательно-вращательных переходов. Диаграммы Фортра. Систематика вращательных состояний многоатомных молекул.

3. Магниторезонансная спектроскопия

Базовые понятия МР спектроскопии. Магнитные моменты электронов и ядер. Уровни энергии спина в магнитном поле. Условия магнитного резонанса. Макроскопическая намагниченность. Кинетические уравнения для населенностей в двухуровневой системе. Время спин-решеточной релаксации. Насыщение резонанса.

Основные методы спектроскопии ЭПР и ЯМР. ЭПР в жидкости. Контактное взаимодействие. Уровни энергии радикала с одним ядром, правила отбора, спектр ЭПР. Спектр

ЭПР для нескольких ядер. Точное решение спин-гамильтониана для атома водорода (формулы Брейта-Раби).

ЯМР в жидкости. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие. Система A_nX_m . Отсутствие спин-спинового расщепления в спектре для эквивалентных спинов. Основные правила построения и расшифровки спектров ЯМР. Система АВ: уровни энергии, интенсивности и частоты переходов.

ЯМР в твердых телах. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие ядер. Уровни энергии и спектр ЯМР системы двух неэквивалентных спинов. Форма спектра в полиориентированной системе. Вращение образца под магическим углом.

Релаксационные процессы в магниторезонансной спектроскопии

Уравнения Блоха. Движение макроскопического магнитного момента, Ларморова прецессия. Классическое описание резонанса, поглощаемая мощность. Лоренцева форма линии. Насыщение.

Форма линии и молекулярное движение. Эффекты обмена в спектрах магнитного резонанса. Модифицированные уравнения Блоха. Медленный и быстрый обмены.

Свободная индукция и спиновое эхо. Угол поворота и условие полного возбуждения спектра. Первичное и стимулированное эхо. Метод Карра-Парселла-Мейбум-Гилла. Измерение T_1 . Спиновое эхо в ЯМР для системы АХ. Импульсная Фурье-спектроскопия.

Рекомендуемая литература

1. Бажин Н. М., Салихов К. М. Атом. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1986.
2. Плюснин В.Ф., Бажин Н. М. Двухатомные молекулы. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1986.
3. Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. М.: Мир, 1983.
4. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Электронная спектроскопия координационных соединений. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1986.
5. Ливер Э., Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1967.
6. Struve W.S., Fundamentals of Molecular Spectroscopy. Wiley, New York, 1989.
7. Ландау Л.Д., Лившиц, Е.М., Квантовая механика. М.: «Наука», 1989.
8. Герцберг Г., Электронные спектры и строение многоатомных молекул.-М.: Мир,1969.
9. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. Москва: Либроком, 2012.
10. Лакович Д. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.:Мир, 1986.
11. Медведев Э.С., Ошеров В.И., Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983.
12. Вудворд Р., Гоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
13. Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2010.
14. Керрингтон А., Мак-Лачлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
15. Бакс Э. Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости. Новосибирск: Наука, 1989.
16. Эрнст Р., Боденхаузен Д., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.