

# Программа дисциплины

## Дополнительные главы физической химии

### Программу составил:

В.С. Николаев, к.ф.-м.н.

### Цель дисциплины

Ознакомление обучающихся с дополнительными разделами физической химии, электрохимии, физического материаловедения, основными способами расчета термодинамических величин для различных материалов с использованием теории функционала электронной плотности и включения полученных результатов в мезоскопические модели химических и электрохимических процессов

### Задачи дисциплины

Формирование представлений о способах составления многомасштабных моделей сложных химических и электрохимических процессов в веществе, формирование понимания о способах расчета основных величин, входящих в физико-химические модели процессов в различных средах, с использованием вычислительных методов классической молекулярной динамики и теории функционала электронной плотности

### Содержание дисциплины

#### 1. Введение.

Строение и состояние вещества. Макроскопические системы и их состояние. Химическая связь. Нековалентные взаимодействия. Газы. Жидкости. Кристаллы. Растворы. Полимеры.

Состояния макроскопических систем. Параметры состояния и уравнение состояния. Внутренняя энергия. Энтропия. Состав растворов. Парциальные молярные величины.

Основы атомистического моделирования. Молекулярная динамика. Теория функционала электронной плотности. Расчетные характеристики в методах атомистического моделирования.

#### 2. Химический потенциал как парциальная молярная величина.

Химический потенциал компонента раствора. Зависимость химического потенциала от состава. Активность компонента раствора. Уравнение Гиббса-Дюгема. Стандартные состояния. Методы расчета химического потенциала по результатам атомистического моделирования и способы выбора стандартного состояния.

#### 3. Термодинамические величины в химии.

Уравнение химической реакции. Скорость химической реакции. Химическое равновесие. Тепловые эффекты химических реакций. Уравнение изотермы химической реакции и константа равновесия. Связь константы равновесия и изменения стандартной энергии Гиббса в химической реакции. Термодинамические функции ионов в растворе. Приближения для расчета термодинамических

характеристик процессов в атомистическом моделировании.

#### **4. Теория активированного комплекса. Динамика химических реакций**

Элементарный акт химического превращения. Константа скорости элементарной реакции. Энергия активации и ее отличие от стандартной энергии Гиббса. Предэкспоненциальный множитель. Обобщенная координата химической реакции. Поверхность потенциальной энергии. Экспериментальные методы исследования переходного состояния в химической реакции – фемтосекундные лазерные импульсы. Когерентные волновые пакеты и их расплывание.

#### **5. Методы расчета термодинамических величин при помощи DFT.**

DFT-расчет синтеза аммиака с использованием гетерогенного катализа. Обобщение теории переходного состояния на многомерный случай. Методы поиска структуры переходного состояния для проведения квантово-химических расчетов. Метод «упругой ленты». Энергия нулевых колебаний. Методы расчета вкладов в энтропию молекул колебательного и вращательного движений.

#### **6. Теория электродных процессов.**

Электрохимический потенциал как обобщение химического. Потенциал Гальвани. Потенциал Вольта. Реальный потенциал. Работа выхода заряженной частицы из среды. Равновесие на границах металл/металл и на границах металл/раствор. Электрохимическое равновесие. Двойной электрический слой и его структура. Электрохимическая ячейка.

#### **7. Классификация и количественная характеристика электрохимических цепей.**

Понятие электрохимической цепи. Равновесие в электрохимической цепи. Окислительно-восстановительные полуреакции и понятие электродного потенциала. Устройство стандартного водородного электрода. Ряд напряжений. Окислительные и восстановительные функции металлов.

#### **8. Принципы работы батарей и аккумуляторов. Методы расчета электрохимических величин при помощи DFT.**

Устройство pH-метров. Ионоселективные электроды. Датчики активности кислорода. Первичные и вторичные источники тока. Сухие и щелочные батареи. Литий-ионные, свинцово-кислотные и литий-воздушные аккумуляторы. Топливные ячейки. Способы расчета характеристик электрохимических микропроцессов с использованием теории функционала электронной плотности.

#### **9. Теория коррозионных процессов.**

Совместимость материалов со средой. Химическая коррозия металлов, в том числе газовая. Состав и структура оксидов. Эпитаксия. Механизм химической газовой коррозии. Влияние внутренних и внешних факторов на кинетику коррозии. Электрохимическая коррозия. Вагнеровские модели. Электролиты. Работа гальванического элемента. Причины гетерогенности поверхности металлов. Электродные потенциалы. Смешанный потенциал. Электрохимическая защита. Коррозия в жидкометаллических средах.

#### **10. Модель точечных дефектов как многомасштабная модель коррозии.**

Основные отличия модели точечных дефектов от модели Вагнера. Коррозионный потенциал. Проводимость железохромистой шпинели. Составление многомасштабной модели коррозии стали в контакте с водными растворами. Оптимизация параметров полученной модели. Влияние состава стали на кинетику коррозии.