###### ПРОГРАММА

###### ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА В АСПИРАНТУРУ

по направлению **04.06.01** – Химические науки

профиль Физическая химия (02.00.04)

**ВВЕДЕНИЕ**

Программа определяет содержание основных разделов для сдачи вступительного экзамена по направлению 04.06.01, профиль 02.00.04 − "Физическая химия"

Физическая химия − раздел химической науки об общих законах, определя­ю­щих строение веществ, направление и скорость химических превращений при различных внешних условиях, о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами.

Теоретической основой физической химии являются общие законы физической науки. Она включает учение о строении и свойствах молекул, химическую тер­модинамику и химическую кинетику.

### Области исследований, соответствующие специальности 02.00.04 − Физическая химия:

* Химическая термодинамика.
* Термодинамика растворов.
* Термодинамика растворов электролитов.
* Основы квантовой химии, спектроскопии и статистической термодинамики.
* Кинетика и катализ химических реакций.

##### СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

вступительного экзамена по направлению 04.06.01 – химические науки,

профиль 02.00.04 - Физическая химия

|  |  |
| --- | --- |
| Раздел | Содержание раздела |
| 1 | 2 |
| Химическая термодинамика | Предмет и задачи химической термодинамики. Основные понятия и определения: термодинамическая система, термодинамические параметры, функции состояния и процесса, внутренняя энергия, теплота и работа. Энтальпия. Понятия равновесного (квазистатического) и неравновесного (неквазистатического) процессов.  Первое начало термодинамики и его приложение к химическим процессам. Термохимия, калориметрические методы определения тепловых эффектов. Понятия пробега химической реакции и теплового эффекта. Связь тепловых эффектов при постоянном объеме и при постоянном давлении. Термодинамическое обоснование закона Гесса. Применение закона Гесса для расчета тепловых эффектов. Стандартные теплоты образования и теплоты сгорания соединений. Их применение для вычисления тепловых эффектов.  Понятие теплоемкости, истинная и средняя теплоемкости. Связь между Cp и Cv для идеальных газов. Зависимости теплоемкости от температуры, температурные ряды. Зависимости тепловых эффектов от температуры. Уравнение Кирхгофа и его анализ. Интегральные формы уравнения Кирхгофа. Высокотемпературные составляющие энтальпии.  Понятия самопроизвольного и несамопроизвольного, обратимого и необратимого процессов. Термодинамическое равновесие. Второе начало термодинамики, формулировки, математическая запись. Энтропия. Применение энтропии как критерия равновесия и направления самопроизвольных процессов в изолированных системах.  Расчет изменения энтропии в различных процессах: фазовых переходах первого рода, нагревания (охлаждения) индивидуальных веществ, с участием идеальных газов. Постулат Планка. Расчет абсолютной энтропии вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях. Расчет изменения энтропии химических реакций по справочным данным при различных температурах. 1.6. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики. Энергии Гиббса и Гельмгольца. Термодинамические потенциалы как критерии равновесия и направленности термодинамических процессов в закрытых системах. Расчеты энергии Гиббса и Гельмгольца по справочным величинам. Уравнения максимальной работы Гиббса-Гельмгольца. |
| Термодинамика растворов | Общая характеристика растворов. Газовые, жидкие, твердые, идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы. Способы выражения концентраций растворов. Парциальное давление. Закон Дальтона. Полный дифференциал энергии Гиббса для открытой системы.  Парциальные молярные величины и методы их определения. Уравнения Гиббса-Дюгема. Энергия Гиббса и химический потенциал компонентов раствора. Интегральная и дифференциальная теплоты растворения, энтропия смешения. |

|  |  |
| --- | --- |
| 1 | 2 |
|  | Химическое равновесие в идеальных растворах. Закон действующих масс. Константа равновесия. Способы выражения константы равновесия в гомогенных системах. Практические константы равновесия, способы их выражения, взаимосвязь между термодинамической и практическими константами равновесия.  Уравнение изотермы химической реакции. Нормальное химическое сродство. Стандартное химическое сродство и реакционная способность. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчет теплового эффекта химической реакции по температурной зависимости константы равновесия.  Способы расчета констант равновесия: методом Темкина-Шварцмана, по приведенным энергиям Гиббса, по эмпирическим константам равновесия образования соединений. Расчет числа пробегов и равновесной степени превращения. Принцип Ле-Шателье и его термодинамическое обоснование.  Неидеальные растворы. Сольватация и гидратация. Стандартные состояния компонентов раствора. Химический потенциал компонента неидеального раствора. Активность, коэффициент активности, экспериментальные методы их определения. Выражение констант равновесия в неидеальных растворах. Приложение закона действующих масс к гетерогенным реакциям.  Понятия «фаза», «компонент», «степень свободы». Термодинамические условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса и его применение для анализа равновесий в одно- и многокомпонентных системах. Однокомпонентные системы. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Диаграммы состояния однокомпонентных систем.  Равновесие жидкость – твердое тело в двухкомпонентных системах. Уравнение Шредера как частный случай уравнения изобары. Влияние температуры на растворимость твердых тел в жидкостях. Особенности растворимости при образовании неидеальных растворов.  Построение диаграмм плавкости по кривым охлаждения. Диаграммы плавкости с образованием устойчивых и неустойчивых химических соединений, твердых растворов, их анализ. Правила соединительной прямой и рычага.  Растворимость газов в жидкостях. Анализ влияния температуры на растворимость с помощью уравнения изобары. Закон Генри. Взаимная растворимость жидкостей. Системы с ограниченной растворимостью жидкостей. Диаграммы состояния, их анализ.  Равновесие пар – жидкость в двухкомпонентной системе. Закон Рауля для идеального и неидеального растворов. Причины отклонения от закона Рауля. Диаграммы состояния в координатах давление-состав и температура-состав. Анализ диаграмм. Законы Коновалова. Разделение неограниченно смешивающихся жидкостей методом перегонки. Ректификация. |
| Термодинамика растворов электролитов | Основные положения теории электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Средняя активность и средний коэффициент активности ионов электролитов. Стандартные состояния компонентов электролита. |

|  |  |
| --- | --- |
| 1 | 2 |
|  | Термодинамические основы теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Уравнение для расчета среднего коэффициента активности ионов электролита по предельному закону Дебая. Неравновесные явления в электролитах. Подвижность ионов электролита, удельная и эквивалентная электропроводности электролитов. Определение константы диссоциации слабого электролита на основании измерения электропроводности.  Обратимые гальванические элементы. Электродные реакции. Уравнение Нернста для расчета эдс гальванического элемента. Определение термодинамических функций для реакции, протекающей в гальваническом элементе, на основании измерения эдс.  Возникновение скачка потенциала на границе металл-раствор. Водородная шкала потенциалов. Диффузионный потенциал. Уравнение Нернста для электродного потенциала. Типы электродов: первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные, ионоселективные.  Электрохимические цепи: химические, концентрационные, с переносом и без переноса. Применение метода потенциометрии для определения среднего коэффициента активности ионов электролита, произведения растворимости труднорастворимых соединений, водородного показателя. |
| Основы кван-товой химии, спектрохимии и статистической термодинамики | Результаты решения уравнения Шредингера для водородоподобного атома. Физический смысл волновой функции. Анализ радиальной и угловой составляющих волновой функции для основного и возбужденного состояний водородоподобного атома. Анализ выражения для энергии. Квантовые числа. Электронные конфигурации многоэлектронных атомов. Принципы наименьшей энергии и Паули, правила Хунда и Клечковского.  Уравнение Шредингера для молекулы. Сущность вариационного метода его решения. Основные положения метода МО ЛКАО. Анализ решения уравнения Шредингера для молекулярного иона Н2+. Вид волновых функций, выражения для энергий связывающей и разрыхляющей орбиталей. Физический смысл интегралов перекрывания, кулоновского и резонансного.  Электронные конфигурации гомонуклеарных молекул и ионов, образованных из атомов первого и второго периодов периодической системы. Понятия σ и π – связи, связывающие и разрыхляющие, четные и нечетные орбитали, кратность связи. Объяснение магнитных свойств молекул на основании их электронных конфигураций.  Электронные конфигурации гетеронуклеарных молекул на примерах HCl и CO. Взаимосвязь строения молекул с их свойствами. Несвязывающие молекулярные орбитали. Многоатомные молекулы в методе МО (на примерах Н2О и СН4). Делокализованные и локализованные орбитали. Гибридизация орбиталей. Понятия о донорно-акцепторной и водородной связях. Виды межмолекулярного взаимодействия.  Происхождение и виды молекулярных спектров. Расположение различных видов молекулярных спектров на шкале электромагнитных колебаний. Принципы получения молекулярных спектров поглощения, комбинационного рассеяния, ЯМР, ЭПР. |
| 1 | 2 |
|  | Вращательный спектр двухатомной молекулы в приближении жесткого ротатора. Уровни энергии, правило отбора. Определение молекулярных параметров (момент инерции, межъядерное расстояние) из вращательных спектров.  Колебательный спектр двухатомной молекулы в приближениях гармонического и ангармонического осцилляторов. Уравнение Морзе для потенциальной кривой ангармонического осциллятора. Правило отбора, уровни энергии. Определение молекулярных постоянных (собственных частот колебаний, силовой постоянной, энергии диссоциации) двухатомных молекул из спектральных данных.  Колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы. Происхождение R- и P- полос поглощения, Расчет молекулярных постоянных на основании данных колебательно-вращательного спектра. Электронно-колебательный спектр двухатомной молекулы. Принцип Франка-Кондона. Определение энергии диссоциации молекул галогенов на основании электронно-колебательного спектра поглощения.  ИК- и КР- спектры многоатомных молекул. Формы, число и активность нормальных колебаний молекул в спектрах. Использование ИК- и КР- спектров для определения частот колебаний многоатомной молекулы.  Основные понятия статистической термодинамики: макро- и микросостояния, статистический вес энергетического уровня. Формула Больцмана-Планка для энтропии. Термодинамическая вероятность.  Основы статистики Максвелла-Больцмана. Распределение частиц по энергиям. Расчет сумм по состояниям молекулы для различных видов движения. Вычисление термодинамических функций для молекул идеального газа с использованием сумм по состояниям. |
| Кинетика хи- мических реак-ций | Основные понятия и определения: скорость, константа скорости, факторы их определяющие. Кинетический закон действующих масс. Порядок и молекулярность. Односторонние реакции первого и n-го порядков.  Интегрирование уравнения второго порядка при неравных начальных концентрациях реагентов. Методы определения порядка реакции. Принцип независимости. Сложные реакции. Интегрирование уравнений для кинетики обратимых и параллельных реакций.  Последовательные односторонние мономолекулярные реакции. Интегрирование кинетических уравнений и их анализ. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна, границы его применимости. Понятия о лимитирующей стадии процесса и механизме реакции.  Влияние температуры на скорость химической реакции. Температурный коэффициент скорости реакции. Уравнение Аррениуса. Понятие эффективной энергии активации, источники активации молекул. Экспериментальное определение энергии активации.  Основы теорий активных столкновений. Эффективный диаметр столкновений. Применение теории к бимолекулярным реакциям. Расчет константы скорости. Стерический фактор.  Основные положения теории активированного комплекса. Переходное состояние, поверхность потенциальной энергии и энергетический профиль пути реакции. Анализ основного уравнения теории активиро- |
| 1 | 2 |
|  | ванного комплекса. Термодинамический аспект теории, теплота и энтропия активации. Предэкспоненциальный множитель в теории активированного комплекса.  Реакции в растворах. Кинетика ионных реакций. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Первичный и вторичный солевые эффекты. Влияние сольватации на кинетические параметры гомо- и гетеролитических реакций.  Цепные реакции. Длина цепи, стадии цепных реакций. Кинетика неразветвленных цепных реакций. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Квантовый выход. Основные типы фотохимических реакций.  Особенности каталитических процессов и их виды. Гомогенно–каталитические реакции. Окислительно–восстановительный, кислотно–основной, металлокомплексный. Примеры кинетических уравнений. Катализ ферментами, уравнение Михаэлиса-Ментен.  Гетерогенные реакции. Стадии гетерогенных процессов. Роль удельной поверхности. Кинетическая и диффузионная области протекания гетерогенной реакции.  Гетерогенно-каталитические реакции, их стадии. Роль адсорбции. Истинная и кажущаяся энергии активации. Уравнения для скоростей гетерогенно-каталитических реакций, учитывающие диффузию и адсорбцию реагентов. Основные направления в развитии теории каталитических процессов. |

##### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

а) **основная литература**

1. Буданов В.В., Ломова Т.Н., Рыбкин В.В. Химическая кинетика. СПб : М. : Краснодар : ИД "Лань". 2014. 288 с. (5 экз.)

2. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. М. : Химия. 2012. 840 c. (5 экз.)

3. Чоркендорф И., Найматсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный : Интеллект. 2011. 504 с. (2 экз.)

4. Пригожин Н., Дэфэй Р. Химическая термодинамика. М. : Бином. 2009 533 с. (2 экз.)

5. Буданов В.В. Химическая термодинамика / В.В. Буданов, А.И. Максимов. М. : Академкнига. 2007. 311 с. (250 экз.)

б) **дополнительная литература:**

1. Уманский С.Я. Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный : Интеллект. 2007. 408 с. (3 экз.).

2. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М. : ИКЦ : Экзамен. 2006. 415 с. (3 экз).

3. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М : ИКЦ : Академкнига. 2004. 679 с. (3 экз.)

4. Пурмаль А.П. А..Б…В…химической кинетики. М : ИКЦ : Академкнига. 2004. 277 с. (3 экз.)

5. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М. : Aкадемия. 2003. 256 с. (3 экз.).

6. Физическая химия. Учебник под ред. Краснова К.С. Т. I, II. М. : ВШ. 2001. (290 экз.)

7. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М. : Химия. 1985. 590 с. (32 экз.)

8. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1984. 375 с. (8 экз.)

9. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. М.: Наука. 1980. 323 с. (1 экз.)

10. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 349 с. (6 экз.)

11. Кнорре Д.Г., Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики. М.: Выcшая школа. 1974. 400 с. (6 экз.)

12. Юнгерс Ж., Сажюс Л. Кинетические методы исследования химических процессов. Л. Химия. 1972. 422 с. (56 экз.)

13. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир. 1972. 554 с. (3 экз.)

14. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука. 1964. 607 с. (6 экз.)

д) **базы данных, информационно-справочные и поисковые системы**:

– электронный вариант учебного пособия "Кинетика и катализ" / Буданов В.В., Лефедова О.В. 2012; http//www. hcc@isuct.ru, http//www. physchem@isuct.ru

– электронный вариант учебного пособия "Химическая кинетика и катализ" / Лефедова О.В.2009; http//www. hcc@isuct.ru, http//www. physchem@isuct.ru

Программу подготовил:

д.х.н., профессор кафедры

физической и коллоидной химии \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Лефедова О.В.