

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

**Директор ИОХ РАН,
академик М. П. Егоров**

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА
В АСПИРАНТУРУ**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

по специальности

02.00.04 «Физическая химия»

отрасли наук 04.06.01 химические науки

МОСКВА

2012

Методические указания к программе вступительного экзамена по физической химии

Основной целью вступительного экзамена в аспирантуру по физической химии является выявление знаний в различных областях, таких как:

- понимание методологических основ дисциплины;
- знание общих основ физической химии;
- знание фундаментальных понятий и принципов физической химии;
- знание научно – методологических и методических основ физико-химических исследований;
- знание современных методов обработки, систематизации и интерпретации термодинамических, кинетических, аналитических данных;
- знание термодинамических характеристик процессов на поверхности, закономерностей процессов адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; теорию растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия;
- знание физико-химических свойств систем; закономерностей неравновесных процессов; макрокинетику, механизмы сложных химических процессов, физико-химическую гидродинамику, растворение и кристаллизацию; динамику элементарного акта при химических превращениях; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции, катализ;
- умение выявлять, анализировать и интерпретировать закономерности в строении вещества, проводить физико-химические экспериментальные и теоретические исследования термодинамических свойств веществ и кинетики химических реакций; разрабатывать физико-химические основы инновационных технологических процессов.

Содержание и структура вступительного экзамена по физической химии

На вступительном экзамене поступающий в аспирантуру должен продемонстрировать основные компетенции, сформированные в результате освоения дисциплины «Физическая химия» и смежных с ней дисциплин в высшем учебном заведении по программам специалитета, магистратуры.

Поступающий в аспирантуру должен знать методы описания химических явлений с помощью законов физики; основы термодинамических расчетов и прогнозирования протекания химических процессов; кинетику химических реакций; основные положения классической теории химического строения; электрические и магнитные свойства молекулярных систем и строение конденсированных фаз; теории растворов, фазовых равновесий, электрохимических процессов.

Рекомендуемая структура экзамена

1. Устный ответ на три вопроса из списка экзаменационных вопросов.
2. Беседа с экзаменационной комиссией по вопросам, связанным с научными интересами поступающего.

Разделы физической химии, рассматриваемые в ходе экзамена

1. Строение атома. Фотоэффект и его объяснение Эйнштейном. Опыты Франка и Герца. Дифракция электронов. Соотношение де Бройля. Движение. Частицы в ящике и туннельный эффект. Энергетика атома по Бору. Спектр водорода. Недостатки теории Бора.

Принцип неопределенности. Уравнение Шредингера. Полная и нулевая энергия частиц. Значение нулевой энергии в изотопных реакциях и в определении величин энергий активации. Квантовые числа и их физический смысл. s, p, d, f - состояния, распределение электронной плотности в них. Спин электрона, принцип Паули и построение периодической системы элементов. Правило Гунда. Потенциал ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность.

2. Строение молекулы. Представления об образовании химической связи Берцелиуса, Косселя, Льюиса. Ионная связь. Ковалентная двухэлектронная химическая связь на примере молекулы H_2 . Ионные и ковалентные радиусы. Насыщенность и полярность химических связей. Направленность валентности с точки зрения симметрии орбит. Другие типы химических связей: донорно-акцепторная связь, водородная связь, соединения инертных газов. Строение простых молекул: H_2O , NH_3 , CH_4 . Гибридизация атомных орбиталей: sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизация атома углерода, спирта – π -связь, тройная связь. Строение молекул C_6H_6 , C_2H_4 , CO_2 .

Принцип метода молекулярных орбиталей в его простом варианте (метод Хюккеля). Понятие о резонансе и делокализации электронов. Связывающие и разрыхляющие орбитали. Молекулы с сопряженной системой связи. Ионная составляющая связи и применение понятия электроотрицательности к молекуле. Энергия химической связи, средние и истинные энергии химической связи и методы их определения. Дипольный момент, электрическая поляризация, рефракция. Силы молекулярного взаимодействия – ориентационные, индукционные, дисперсионные.

Комплексные соединения переходных металлов и природа химической связи в них. Монодентатные и бидентатные лиганды. Подход Полинга и заполнение d-орбиталей. sp^3 -, sp^2d - и sp^3d^2 -гибридизации. Основные понятия теории кристаллического поля. Заполнение d-орбиталей в сильном и слабых полях. Понятие о теории поля лигандов. Ароматические комплексы металлов. Соединения с дефицитом электронов и многоцентровые орбитали. Строение бороводородов.

3. Строение вещества. Строение кристаллов. Типы упаковки атомов. Химическая связь в кристаллах. Основные типы кристаллов. Молекулярные, ионные и атомные кристаллы. Зависимость структуры от соотношения ионных радиусов. Энергия ионной решетки. Металлы и сплавы. Структура и химическая связь в металлах. Понятие о зонной теории. Полупроводники. Уровень Ферми. Дефекты в кристаллах. Твердые растворы замещения и внедрения. Клатраты. Хелатные соединения.
4. Экспериментальные методы исследования характеристик молекул, молекулярные спектры, электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонанс, диэлектрические свойства молекул. Эффект Мессбауэра.

Литература:

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, “Изд. АСТ”, 2003
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 2003
3. Эткинс П. Физическая химия. тт. 1 и 2, М.: “Мир”, 1980.
4. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. кн. 1 и 2. М.: Химия, 1973
5. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-Дон: Феникс. 1997
6. Еремин В.В. и др. Задачи по физической химии. М.: “ЭКЗАМЕН”, 2003
7. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980
8. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979
9. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001

Химическая термодинамика

Первый закон термодинамики и его различные формулировки. Применение его к простейшим процессам. Типы процессов и работа различных процессов. Термические и калориметрические коэффициенты. Теплоемкость. Энтальпия. Применение первого закона к химическим процессам – термохимия и закон Гесса. Стандартные состояния. Теплоты образования химических соединений. Энергии химических связей – средние и истинные. Расчет тепловых эффектов по энергиям связей. Зависимость теплоты реакции от температуры.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия и методы ее расчета. Изменение энтропии при различных процессах. Свободная энергия при постоянных объеме и давлении. Зависимость свободной энергии и энтропии от давления и температуры. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Их применение для оценки возможности протекания различных процессов. Термодинамические потенциалы идеальных и реальных газов. Летучесть. Применение второго закона к фазовым равновесиям, возможность установления условий химического равновесия. Изменение свободной энергии при химических реакциях. Зависимость константы равновесия от температуры. Приближенный расчет констант равновесия.

Третий закон термодинамики и его формулировки (постулат Планка). Его применение для вычисления абсолютных значений энтропии и для расчетов равновесий. Химические постоянные, приближенная формула Нернста.

Основные понятия статистической механики и термодинамики. Термодинамическая вероятность. Статистическая трактовка энтропии и статистический характер второго закона. Фазовое пространство и закон распределения Больцмана. Распределение молекул газа по импульсам и распределение энергии по степеням свободы. Статистический метод расчета термодинамических функций. Суммы состояний и их расчет. Расчет химических равновесий по спектроскопическим данным. Понятие о статистиках Бозе-Эйнштейна, Ферми-Дирака. Принцип детального равновесия (микроскопической обратимости).

Литература:

1. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. т. 1, М.: «Мир», 2007
2. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991
3. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002
4. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. 1982
5. Бажин Н.Б., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2000; Изд-е 2-е, М.: Колосс, 2004
6. Музыкантов В.С., Бажин Н.М., Пармон В.Н., Булгаков Н.Н., Иванченко В.А. Задачи по химической термодинамике. М.: Химия, 2001

Поверхностные явления и адсорбция, Газовая хроматография.

Определение адсорбции. Типы адсорбционных взаимодействий. Изотермы адсорбций газов. Уравнения Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха-Толлера. Хемосорбция. Кинетика хемосорбции. Разнообразие форм хемосорбции и ориентация хемосорбционных молекул. ИК-спектроскопия хемосорбированных молекул. Адсорбция на неоднородных поверхностях. Взаимодействие адсорбированных молекул. Основные представления о термодинамическом равновесии при адсорбции. Изобары и изостеры адсорбции. Энтальпия и теплота адсорбции. Формула Гиббса. Пористая структура адсорбентов и способы ее определения. Газовая хроматография, ее принципы и аппаратное оформление.

Литература:

1. Эткинс П. Физическая химия. т. 2 М.: “Мир”, 1980.
2. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.
4. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. кн. 2. М.: Химия, 1973.
5. Мак-Нейр П, Бонелли Н. «Введение в газовую хроматографию», “Мир”, 1980

Химическая кинетика

Влияние температуры на скорость химических реакций. Уравнение Аррениуса, его вывод на основе представления о равновесной концентрации активного состояния. Связь термодинамики и кинетики. Границы применения уравнения Аррениуса. Опытная энергия активации и ее определение на основе экспериментальных данных. Теория активных столкновений в газе. Число активных столкновений. Закон распределения энергии для двух степеней свободы. Теоретический расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Стерический множитель. Теория столкновений мономолекулярных реакций. Механизм активации. Учет многих степеней свободы. Сходство и различие механизма би- и мономолекулярных реакций. Тримолекулярные реакции с точки зрения теории столкновений.

Теория активного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Свойства активного комплекса. Статистический расчет константы скорости. Трансмиссионный коэффициент. Сравнение теорий столкновений и активного комплекса для бимолекулярных реакций. Би- и мономолекулярные

реакции в теории активного комплекса. Термодинамический аспект теории активного комплекса. Энергия Гиббса и энергия активации. Истолкование стерического множителя. Тримолекулярные реакции.

Литература:

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984
2. Е.Т.Денисов, О.М.Саркисов, Г.И.Лихтенштейн. Химическая кинетика. Химия, М., 2000
3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985
4. Замараев К.И. Курс химической кинетики. В 3-х частях. Новосибирск: НГУ, 2004
5. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х., Современный катализ и химическая кинетика «Интеллект», Долгопрудный, 2010
6. Киперман С.Л. «Основы химической кинетики в гетерогенном катализе». Химия, 1979.
7. Музыкантов В.С., Бажин Н.М., Пармон В.Н., Булгаков Н.Н., Иванченко В.А. Задачи по химической термодинамике. М.: Химия, 2001

Катализ

Общие принципы катализа. Общие представления о механизме каталитического действия, связанном с образованием активных комплексов. Классификация каталитических процессов. Гомогенный катализ. Теория промежуточных продуктов. Кислотно-основной катализ. Юелковые катализаторы – ферменты. Причины больших скоростей ферментативных реакций. Гетерогенный катализ. Катализаторы и их основные типы. Роль адсорбции в гетерогенно-каталитических реакциях – вывод кинетических уравнений. Кинетическая и диффузионная области гетерогенного каталитического процесса. Представление об активных центрах. Роль неоднородности поверхности и ее учет в адсорбции и катализе. Теория мультиплетов. Роль дефектов реального твердого тела в катализе.

Литература:

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004
2. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х., Современный катализ и химическая кинетика «Интеллект», Долгопрудный, 2010
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986

4. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984
5. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985
6. Э. Ридил. Развитие представления в области катализа. Мир. 1971.
7. Дж. Жермен. Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972.