

**ПРОГРАММА**  
**вступительного экзамена в аспирантуру БИИ СО РАН**  
**по специальности 02.00.04 — физическая химия**

**Строение вещества**

Элементарные частицы, образующие атомное ядро и атом. Основные характеристики атомного ядра. Элементы. Нуклиды и изотопы. Атомная единица массы и число Авогадро. Дефект массы. Радиоактивный распад. Ядерные реакции. Меченые атомы.

Атом водорода и водородоподобные частицы. Волновая функция и состояние электрона в атоме. Вероятность, плотность вероятности, радиальная функция распределения. Атомные орбитали. Квантовые числа и их физический смысл.

Многоэлектронные атомы. Принцип Паули. Электронные конфигурации атомов и периодическая система элементов. Правило Хунда. Потенциал ионизации. Средство к электрону.

Химическая связь в ионе  $H_2^+$ . Молекулярные орбитали. Длина связи. Энергия связи. Двухатомные частицы: ионы и молекулы, состоящие из элементов I- и II-го периодов.  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей. Правила заполнения молекулярных орбиталей электронами. Кратность (порядок) связи.

Двухэлектронные связи в многоатомных молекулах. Геометрическое строение молекул с точки зрения гибридизации и метода отталкивания валентных электронных пар.

Многоцентровые молекулярные орбитали. Электронодефицитные частицы. Сопряженные кратные связи. Теория кристаллического поля. Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Теория поля лигандов. Комплексные соединения.

Диполь. Дипольный момент связи. Электроотрицательность атомов. Факторы, влияющие на дипольный момент молекулы. Поляризуемость молекул. Поляризация вещества. Диэлектрическая постоянная. Магнитный момент частиц. Парамагнетизм и диамагнетизм.

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов. Модели молекул. Водородная связь. Взаимодействие ионов.

Газы, жидкости, твердые тела, кристаллы. Пространственная решетка. Простейшие ионные, атомные и металлические решетки (решетка хлористого натрия, алмаза, кубические, гранецентрированные и плотноупакованные решетки). Рентгеноструктурный анализ, уравнение Вульфа-Брэгга. Дефекты в реальных кристаллах. Электронная структура кристаллов. Модель свободных электронов в металлах. Зонная теория твердых тел. Металлическая проводимость. Изоляторы и полупроводники. Уровень Ферми. Электронная и дырочная проводимость.

Электромагнитное излучение и вещество. Физическая сущность и информативность методов: электронной спектроскопии, колебательной и вращательной спектроскопии. Магнитной радиоспектроскопии. Электронный парамагнитный резонанс и свободные радикалы. Ядерный магнитный резонанс: химический сдвиг и расщепление сигналов.

## Химическая термодинамика

Термодинамические параметры. Теплота и работа. Внутренняя энергия и первое начало термодинамики. Уравнения состояния. Системы: открытые, закрытые и изолированные. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия и второе начало термодинамики. Фундаментальные уравнения Гиббса. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Энтальпия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Направление самопроизвольного процесса и условия равновесия.

Гомогенные и гетерогенные системы. Химические переменные и число независимых реакций. Парциальные молярные величины компонентов. Химические потенциалы. Уравнения Гиббса-Дюгема. Правило фаз Гиббса.

Изохорная и изобарная теплоемкости. Температурная зависимость термодинамических свойств вещества. Третье начало термодинамики и абсолютные значения энтропии веществ. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Тепловые эффекты реакций. Энтальпии образования химических соединений. Стандартные состояния. Закон Гесса. Определение теплоты реакции из теплот сгорания. Расчет энтальпии реакций из термодинамических свойств веществ. Закон Кирхгофа.

Уравнения состояния и термодинамический потенциал идеального газа. Стандартный термодинамический потенциал реального газа и летучесть. Фазовое равновесие в однокомпонентной системе, уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

Энтропия смешения идеальных газов. Химический потенциал компонента идеальной газовой смеси. Изотерма химической реакции. Константа равновесия. Температурная зависимость константы равновесия – изобара Вант Гоффа. Смещение равновесия и принцип Ле Шателье-Брауна. Реакции с участием конденсированных несмешанных фаз и идеальных газов. Учет неидеальности газовой фазы. Расчет констант равновесия. Расчет равновесного состава.

Идеальные растворы: совершенные и предельно разбавленные. Химические потенциалы компонентов идеальных растворов. Равновесие жидкость – пар: законы Рауля и Генри. Неидеальный раствор, активность. Химическое равновесие в растворах.

Фазовые равновесия раствора с чистым компонентом. Мембранное равновесие и осмотическое давление. Равновесия между двумя двухкомпонентными фазами. Зависимость равновесных давлений от состава. Азеотропия. Фазовые диаграммы (кипения и плавкости) бинарных систем. Эвтектика.

Химический потенциал электролита в растворе: активности электролитов, среднеионные величины и стандартные значения. Водородная шкала. Зависимость коэффициента активности от ионной силы по теории Дебая-Хюккеля. Кислотно-основное равновесие. Константа ионизации и константа основности. Ионное произведение воды. Концентрация ионов водорода (рН).

Гальванические элементы. ЭДС и потенциалы электродов. Окислительно-восстановительное равновесие. Уравнение Нернста. Типы электродов. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы и условные термодинамические функции ионов.

Поверхностное натяжение. Изотерма адсорбции Гиббса. Теплота и энтропия адсорбции. Изотерма Лэнгмюра. Полимoleкулярная адсорбция паров – изотерма БЭТ.

Статистическое обоснование термодинамики. Микросостояния макроскопических систем. Каноническое и микроканоническое распределение Гиббса. Статсумма и статвес. Связь между статсуммой и термодинамическими величинами. Молекулярная статсумма для идеального газа. Поступательные, вращательные и колебательные степени свободы: энергетические спектры, статвеса уровней и статсуммы. Электронные состояния: учет статсуммы основного состояния и возбуждения. Расчет термодинамических свойств идеальных газов из молекулярных констант. Статсумма смеси идеальных газов и статистический расчет констант равновесия химических реакций.

### **Химическая кинетика**

Механизм химической реакции. Скорость химической реакции. Простые реакции. Закон действующих масс. Порядок реакции. Константа скорости химической реакции. Уравнение Аррениуса. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации.

Кинетические уравнения и кинетические кривые для реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков. Сложные реакции: обратимые, параллельные и последовательные. Метод стационарных концентраций и квазиравновесное приближение. Лимитирующая стадия.

Кинетическое описание реакций в открытых системах. Реакторы полного перемешивания и идеального вытеснения.

Методы определения порядка реакции и кинетических констант из экспериментальных данных.

Методы расчета константы скорости реакций. Теория столкновений. Фактор двойных столкновений и стерический фактор. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии, координата реакции и переходное состояние. Условия применимости теории активированного комплекса. Теория Линдемана.

Кинетика реакций в жидкости. Диффузионно контролируемые. Клеточный эффект. Учет влияния среды.

Нетермическое инициирование химических реакций. Сопряженные реакции и химическая индукция. Фотохимические реакции. Основной фотохимический закон. Закон Бугера-Ламберта-Бэра. Квантовый выход.

Автокаталитические реакции. Автоколебательные реакции. Схема Вольтера-Лотке.

Основные стадии цепных реакций. Диффузионный и кинетический контроль реакций линейного обрыва на стенках. Неразветвленные цепные реакции. Выражение для средней длины цепи. Разветвленные цепные реакции. Нижний и верхний пределы самовоспламенения.

### **Катализ**

Определение катализа и катализатора. Катализ и химическое равновесие. Классификация каталитических процессов. Промоторы и каталитические яды. Каталитическая активность и избирательность. Методы измерения.

Природа действия катализаторов. Факторы, определяющие скорость химического превращения. Степень компенсации энергии разрывающихся и образующихся связей как мера оптимальности пути протекания реакции. Новые реакционные пути, открываемые катализатором. Понятие о каталитическом цикле.

Формы промежуточного химического взаимодействия при катализе. Активация реагентов при взаимодействии с активным центром, сближение реагентов при взаимодействии с активным центром, снятие запрета по симметрии. Энергетический и структурный факторы при взаимодействии реагирующих веществ с катализатором.

Гомогенный катализ. Катализ кислотами и основаниями. Правило Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Катализ кислотами Льюиса. Катализ комплексными соединениями металлов. Понятие о координационной активации молекул. Катализ ферментами. Схема Михаэлиса-Ментен.

Гетерогенный катализ. Удельная и атомная активность. Правило Борескова. Роль адсорбции в гетерогенном катализе. Физическая адсорбция и хемосорбция. Неоднородность поверхности катализаторов. Зависимость теплоты адсорбции от заполнения поверхности. Энергия активации гетерогенно-каталитических реакций.

Структура и текстура твердых катализаторов. Современные методы исследования состава и структуры поверхностного слоя. Измерение величины поверхности и пористости.

Металлические, оксидные и цеолитные катализаторы. Скелетные катализаторы. Нанесенные катализаторы и способы их получения. Мембранные катализаторы.

Взаимодействие катализатора и реакционной среды. Дезактивация катализаторов. Нестационарный катализ.

Области протекания гетерогенно-каталитических реакций: внешнедиффузионная, внутридиффузионная и кинетическая.

Стадии гетерогенно-каталитических реакций. Кинетика реакций в условиях адсорбционного равновесия. Модели Или-Ридила и Лэнгмюра-Хиншельвуда.

Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в статических, проточных и проточно-циркуляционных (безградиентных) реакторах. Обработка экспериментальных данных, получение кинетических уравнений и их связь с механизмом реакций. Изотопные методы в исследовании катализа.

Основные этапы развития представлений о катализе. Физические и химические теории катализа.

Каталитические процессы в природе. Катализ в современной промышленности – химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и пищевой.

### ***Основная литература***

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 2009.
2. Еремин В.В. и др. Задачи по физической химии. М.: Экзамен, 2003.
3. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Бином. Лаборатория знаний, 2014.

4. П. Эткинс, Дж. де Паула. Физическая химия. В 3 частях. Часть 1. Равновесная термодинамика. М.: Мир, 2007.
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.
7. Ягодовский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. Бином. Лаборатория знаний, 2005.
8. Салем Р.Р. Теоретическая электрохимия. Вузовская книга, 2012.
9. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. Академия, 2003.
10. Замараев К.И. Курс химической кинетики. В 3-х частях. Новосибирск: НГУ, 2004.
11. Пурмаль А.П. А, Б, В ... химической кинетики. М.: Академкнига, 2004.
12. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983.
13. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, "Изд. АСТ", 2003.
14. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.
15. Краткий справочник физико-химических величин, под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М., Л.: Химия, 1983.

### *Дополнительная литература*

1. Даниэльс Ф., Олберти Р., Физическая химия. М.: Мир, 1978.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975.
3. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. кн. 1 и 2. М.: Химия, 1973.
4. Физическая химия, под ред. Краснова К.С. кн. 1 и 2. М.: Высш. шк., 2001.
5. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
6. Джаффе Г., Орчин М. Симметрия в химии. М.: Мир, 1977.
7. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. шк., 1977.
8. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979.
9. Драго Р. Физические методы в химии. Тт. 1 и 2. М.: Мир, 1981.
10. Полторац О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
11. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
12. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.
13. Мюнстер Ф. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
14. Хачкурузов Г.А. Основы общей и химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1979.
15. Смирнова Н.А. Методы статической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.
16. Смирнова Н.А. Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987.
17. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
18. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1988.
19. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
20. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974.
21. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: "Мир", 1983.
22. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
23. Хоффман Р.В. Механизмы химических реакций. М.: Мир, 1979.
24. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
25. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
26. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
27. Крылов О.В. Гетерогенный катализ, чч. I – IV, Новосибирск: НГУ, 2002.