

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Кемеровский государственный университет»
Химический факультет



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НРИИ
К.Е. Афанасьев
_____ 2012 г.

ПРОГРАММА
кандидатского экзамена
по специальности 02.00.04. «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

КЭ.А.03; цикл КЭ.А.00 «Кандидатские экзамены» основной образовательной программы подготовки аспиранта по отрасли 02.00.00. – Химические науки, специальность 02.00.04 – Физическая химия

Программа составлена на основании паспорта научной специальности 02.00.04 - Физическая химия, в соответствии: с программой - минимум кандидатского экзамена по специальности 02.00.04 - Физическая химия по химическим наукам, утвержденной приказом Министерства образования и науки РФ № 274 от 08.10.2007 г.; программой, разработанной экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования Российской Федерации по химии при участии Института физической химии РАН и Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, и учебным планом ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» по основной образовательной программе аспирантской подготовки.

Составители программы: Захаров Ю.А., д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН, заведующий кафедрой химии твердого тела; Кузьмина Л.В., д.ф.-м.н., доцент кафедры химии твердого тела; Газенаур Е.Г., к.ф.-м.н., доцент кафедры химии твердого тела.

Рабочая программа утверждена на заседании ученого совета химического факультета
протокол № 11 от 28.05.2012

Декан химического факультета



А.А. Мороз

Общие положения

Программа кандидатского экзамена по специальности «Физическая химия» предназначена для аспирантов (соискателей степени кандидата наук) в качестве руководящего учебно-методического документа для целенаправленной подготовки к сдаче кандидатского экзамена.

Цель экзамена – установить глубину профессиональных знаний соискателя ученой степени, уровень подготовленности к самостоятельной научно-исследовательской работе. Сдача кандидатского экзамена по специальности обязательна для присуждения ученой степени кандидата наук.

В основу настоящей программы положены: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе.

Данная программа представляет собой базовую часть кандидатского экзамена по специальности. Дополнительная часть кандидатского экзамена по специальности разрабатывается индивидуально для каждого аспиранта или соискателя с учетом области его научных исследований и темы диссертационной работы и утверждается Ученым Советом факультета.

Кандидатский экзамен по специальности «Физическая химия» сдается на третьем году обучения в аспирантуре в сроки, определенные учебным планом по специальности.

Для проведения экзамена приказом ректора (проректора по науке) создается экзаменационная комиссия, которая формируется из высококвалифицированных научно-педагогических и научных кадров, включая научных руководителей аспирантов по представлению заведующих кафедрами химического и физического факультетов. Комиссия правомочна принимать кандидатский экзамен, если в её заседании участвуют не менее двух специалистов по профилю принимаемого экзамена, в том числе один доктор наук. При приеме экзамена могут присутствовать члены соответствующего диссертационного совета организации, где принимается экзамен, ректор, проректор, декан, представители министерства или ведомства, которому подчинена организация.

Кандидатский экзамен проводится по усмотрению экзаменационной комиссии по билетам или без билетов. Для подготовки ответа аспирант (соискатель ученой степени) использует экзаменационные листы, которые сохраняются после приема экзамена в течение года.

На каждого соискателя ученой степени заполняется протокол приема кандидатского экзамена, в который вносятся вопросы билетов и вопросы, заданные соискателю членами комиссии.

Уровень знаний соискателя ученой степени оценивается на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Протокол приема кандидатского экзамена подписывается членами комиссии с указанием их ученой степени, ученого звания, занимаемой

должности и специальности согласно номенклатуре специальностей научных работников.

Протоколы заседаний экзаменационных комиссий после утверждения ректором (проректором по науке) ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» хранятся по месту сдачи кандидатского экзамена. О сдаче кандидатского экзамена выдается удостоверение установленной формы.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

1. Строение вещества

1.1. Основы классической теории химического строения

Основные положения классической теории химического строения, Связь строения и свойств молекул.

1.2. Физические основы учения о строении молекул

Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Колебания молекул. Вращение молекул.

Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах.

1.3. Электрические и магнитные свойства

Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением.

1.4. Межмолекулярные взаимодействия

Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь.

1.5. Строение конденсированных фаз

Структурная классификация конденсированных фаз.

Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов.

Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах.

Фононы.

Жидкости. Мгновенная и колебательно-усредненная структура жидкости.

Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов. Мицеллообразование и строение мицелл. Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

1.6. Химия поверхности твердого тела

Поверхностные явления. Отличие свойств поверхности от свойств объема. Локализация «оборванных» связей: реконструкция и релаксация поверхности; образование функционального покрова.

Твердое тело как надмолекула. Остов твердого тела и поверхностные функциональные группы.

Поверхность неорганических и органических твердых тел. Пористые и гладкие поверхности.

Методы исследования поверхности твердого тела и поверхностных взаимодействий. Адсорбционные измерения величин удельной поверхности, объема пор и распределения пор по размерам.

Методы определения структуры и топографии поверхности: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия, дифракция медленных электронов.

Методы определения химического состава поверхностных слоев и природы функционального покрова: оптическая спектроскопия (УФ-, ИК-, спектроскопия комбинационного рассеяния); радиоспектроскопия (ЭПР, ЯМР); мессбауэровская спектроскопия (ЯГР); рентгеновские и другие спектральные методы, МСВИ, Оже-спектроскопия, РФЭС, EXAFS, термолинзовая спектроскопия).

Метод термодесорбции для исследования поверхностных взаимодействий.

Фрактальная размерность. Фракталы массы и поверхности.

Применение фрактального анализа для описания пористых твердых тел. Экспериментальные методы определения фрактальной размерности.

Поверхности различных материалов: металлов, оксидов, алмаза, графита.

Влияние химического состояния поверхности на физические и химические свойства твердых тел.

Кремнезем как модельный носитель.

Методы модифицирования поверхности: физическое (легирование, ионная имплантация, нанесение тонких пленок и покрытий) и химическое (изменение функционального покрова) модифицирование.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия и законы термодинамики

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные.

Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно-Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

2.2. Элементы статистической термодинамики

Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые G - и m -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.

Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Вырожденный

идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

2.3. Элементы термодинамики необратимых процессов

Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потоки и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена-Энскога.

2.4. Растворы. Фазовые равновесия

Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса-Коновалова. Азеотропные смеси.

Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

2.5. Адсорбция и поверхностные явления

Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.

Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра-Эмета-Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Хроматография, различные ее типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).

Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.

Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса-Оствальда-Фрейндлиха).

2.6. Электрохимические процессы

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая-Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса-Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

3. Кинетика химических реакций

3.1. Химическая кинетика

Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейн-Темкина. Кинетика гомогенных

каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен.

Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца-Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.

Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана-Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические и радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна-Штарка.

Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи-Чапмена-Грэма.

Электрокапиллярные явления, уравнение Липпмана.

Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Поляррография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.

Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

3.2. Катализ

Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория

промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.

Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.

Основные промышленные каталитические процессы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература к разделу 1

1. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия: Учеб. для студ. высш. учеб. заведений по хим. спец.; Под ред. А. Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 2006. - 527 с.
2. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. - М.: Мир, 2006. - 683 с
3. *Пентин Ю. А., Кураמיшина Г.М.* Основы молекулярной спектроскопии. М.: Бином. 2008. - 398 с.
4. *Еремин В.В., Каргов СИ., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.* Основы физической химии. Теория и задачи. - М: Изд. Экзамен, 2005, - 480 с.
5. *Степанов Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, М.: Мир, 2008.- 519 с.
6. *Ипполитов Е. Г., Артемов А. В., Батраков В. В.* Физическая химия: Учебник для студ. высш. учеб. заведений; Под ред. Е. Г. Ипполитова. – М.: Академия, 2005. – 444 с.
7. *Каплан И.Г.* Межмолекулярные взаимодействия. М.: Бином, Лаборатория знаний, 2012. - 312 с.

Дополнительная литература к разделу 1

1. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001. – 532 с.

2. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
3. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.
4. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968.
5. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
6. Джаффе Г., Орчин М. Симметрия в химии. М.: Мир, 1977.
7. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965.
8. Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967.
9. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. шк., 1977.
10. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Академия, 2008
11. Драго Р. Физические методы в химии. Тт. 1 и 2. М.: Мир, 1981.

Основная литература к разделу 2

1. Эткинс П. Физическая химия: в 3 ч. Ч.1: Равновесная термодинамика. – М.: Мир, 2007. – 494 с.
2. Пригожин И. Р., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 533 с.
3. Бажин Н.Б., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Колосс, 2004. – 416 с.
4. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. Издание 3-е. М.: Изд-во МГУ. 2010. - 248 с.

Дополнительная литература к разделу 2

1. Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1999.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
3. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
4. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
5. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987.
6. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир, 1967.
7. Эткинс Н. Физическая химия. Т. 1, 2. М.: Мир, 1980.
8. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.
9. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.
10. Карпетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
11. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.
12. Мюнстер Ф. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
13. Хачкурузов Г.А. Основы общей и химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1979.

14. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
15. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. М.: Мир, 1977.
16. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966.
17. *Музыкантов В.С., Бажин Н.М., Пармон В.Н., Булгаков Н.Н., Иванченко В.А.* Задачи по химической термодинамике. М.: Химия, 2001.
18. *Соколова Е.П., Смирнова Н.А.* Межмолекулярные взаимодействия. Основные понятия. Учебное пособие. С-Пб: Из-во Санкт-Петербургского университета. 2008. 224 с.

Основная литература к разделу 3

1. *Байрамов В.М.* Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003. -265 с.
2. *Романовский Б.В.* Основы химической кинетики. Издательская группа АСТ " - 2006 , 415 с.
3. *Байрамов В.М.* Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями. М.: Academia, 2003. – 320 с.
4. *Байрамов В.М.* Основы электрохимии. М.: ACADEMIA. 2005. - 238 с.

Дополнительная литература к разделу 3

1. *Панченков Г. М., Лебедев В. П.* Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
2. *Томас Дж., Томас У.* Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1.
3. *Замараев К.И.* Курс химической кинетики. В 3-х частях. Новосибирск: НГУ, 2004.
4. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: “Мир”, 1983.
5. *Денисов Е. Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1988.
6. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
7. *Панченков Г. М., Лебедев В. П.* Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974.
8. *Лайдлер К.* Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966.
9. *Бенсон С.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964.
10. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
11. *Хоффман Р.В.* Механизмы химических реакций. М.: Мир, 1979.
12. *Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И.* Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
13. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983.
14. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.

Вопросы кандидатского экзамена в аспирантуру по специальности

02.00.04 Физическая химия

1. Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.
2. Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.
3. Основные составляющие межмолекулярных- взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Водородная связь.
4. Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.
5. Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.
6. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.
7. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.
8. Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.
9. Жидкости. Мгновенная и колебательно-усредненная структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.
10. Мицеллообразование и строение мицелл.
11. Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы.
12. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.
13. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Вириальные уравнения состояния. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия. Первый закон термодинамики. Работа расширения идеального газа в различных процессах (изохорном, изобарном, адиабатическом и изотермическом).
14. Теплоемкость (средняя, истинная, молярная, удельная). Зависимость теплоемкости от температуры. Теплоемкость идеальных газов. Теплоемкость жидкостей. Теплоемкость твердых тел (закон Дюлонга и Пти и правило Неймана-Коппа).
15. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в

термодинамических расчетах.

16. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно-Клаузиуса. Различные шкалы температур.

17. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

18. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Химические потенциалы. Химический потенциал идеального и реального газов. Фугитивность. Активность и коэффициент активности.

19. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии.

20. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Принцип смещения равновесия. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций.

21. Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии.

22. Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень ферми.

23. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты.

24. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов.

25. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства. Неидеальные растворы и их свойства. Активность. Коэффициенты активности и их определение.

26. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

27. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (воды, серы, фосфора и углерода). Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

28. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса-Коновалова. Азеотропные смеси.

29. Диаграммы плавкости (с полной и ограниченной растворимостью веществ в твердом состоянии, с простой эвтектикой и с образованием химического соединения).

30. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

31. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.

32. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра — Эмета — Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади

поверхности адсорбента.

33. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

34. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса-Оствальда-Фрейндлиха).

35. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая-Хюккеля.

36. Термодинамика электрохимического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса-Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи.

37. Понятие электродного потенциала. Типы электродов. Электрохимические цепи.

38. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

39. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления. Потенциал нулевого заряда.

40. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

41. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции.

42. Кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна — Темкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен.

43. Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения. Тепловой взрыв.

44. Кинетика гетерогенных реакций. Гетерогенные процессы при нестационарной диффузии. Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии. Кинетика топохимических реакций.

45. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации.

46. Теория активных столкновений. Стерический фактор. Теория переходного состояния (активированного комплекса).

47. Фотохимические и радиационно-химические реакции. Законы фотохимии. Квантовый выход.

48. Кинетика электрохимических реакций. Скорость и стадии электрохимической реакции. Поляризация электродов. Ток обмена и перенапряжение. Полярография.

49. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

50. Гомогенный катализ. Кисотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гамета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ.

51. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.