

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых  
Российской академии наук



УТВЕРЖДАЮ  
Директор ИХВВ РАН д.х.н. Буланов А.Д.

*Буланов*  
« 24 » 05 2018 г.

Программа кандидатского экзамена по специальности

02.00.04 «Физическая химия»

Нижний Новгород

2018 год

## Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе. Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии по химии (по неорганической химии) при участии Института физической химии РАН и Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

### I. Строение вещества

1. *Основы классической теории химического строения.* Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.

2. *Физические основы учения о строении молекул.* Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.

Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.

Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой.

Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.

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.

Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.

Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.

Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.

3. *Симметрия молекулярных систем.* Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей,  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали.  $\pi$ -Электронное приближение.

Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

4. *Электрические и магнитные свойства.* Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.

Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.

5. *Межмолекулярные взаимодействия.* Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

6. *Основные результаты и закономерности в строении молекул.* Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

7. *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.

Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.

Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.

Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

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

Жидкости. Мгновенная и колебательно усреднённая структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и

корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.

Мицеллообразование и строение мицелл.

Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

8. *Поверхность конденсированных фаз.* Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

## **II. Химическая термодинамика**

### ***Основные понятия и законы термодинамики***

1. 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.

2. *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 Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

3. *Второй закон термодинамики.* Энтропия и её 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.

4. *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 её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

### ***Элементы статистической термодинамики***

5. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и  $\mu$ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её 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, теплоёмкости 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.

### *Элементы термодинамики необратимых процессов*

6. 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 её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энского.

### *Растворы. Фазовые равновесия*

7. *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 молярные 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.

8. *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.

### ***Адсорбция и поверхностные явления***

9. *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 Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

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

10. *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).

### *Электрохимические процессы*

11. 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, её 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.

### **III. Кинетика химических реакций**

#### *Химическая кинетика*

1. *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.

2. *Феноменологическая кинетика* сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина. 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.

3. *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).

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

5. *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.

6. *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 радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

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

Электрокаплярные явления, уравнение Липпмана.

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

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

### *Катализ*

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

9. *Гомогенный катализ*. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брэнстеда. 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.

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

11. *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.

## Литература

(полужирным шрифтом выделена основная литература)

### *Раздел I.*

**Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во МГУ. Ч. 1. 1987. Ч. 2. 1989.**

**Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-Дон: Феникс. 1997.**

**Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ. 2001.**

**Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир. 1985.**

Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир. 2001

Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. 1986.

Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1986.

### *Раздел II.*

**Полтораки О. М. Термодинамика в физической химии М.: Высшая школа. 1991**

**Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002**

**Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. 1982.**

Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Химический ф-т МГУ. 1999.

Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.

Даниэльс Ф. Олбери Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978.

Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ. 1987.

Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир. 1967.

Эткинс Н. Физическая химия. Т. 1 и 2. М.: Мир. 1980. (В 2002 г. выйдет новое издание данного учебника в 3-х томах)

### ***Раздел III.***

**Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983.**

**Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000.**

**Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984.**

**Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985.**