

ПРОГРАММА
вступительного экзамена в аспирантуру
по физической химии

I. Химическая термодинамика.

1. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Первое начало термодинамики. Закон Гесса. Тепловой эффект реакции.
2. Тепловой эффект реакции при постоянном объеме и постоянном давлении. Теплоты образования веществ из элементов. Методы определения теплот образования. Расчет тепловых эффектов реакций с помощью средних энергий связей.
3. Теплоемкость идеального газа. Поступательная, вращательная и колебательная теплоемкости. Теплоемкость твердого тела. Уравнение Эйнштейна. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.
4. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия. Связь энтропии со статическим весом.
5. Зависимость энтропии, внутренней энергии и энтальпии от давления и объема. Зависимость энтропии от температуры. Третье начало термодинамики.
6. Максимальная работа и максимальная полезная работа. Термодинамические неравенства. Принцип Ле-Шателье. Условие термодинамического равновесия.
7. Понятие фазы и независимого компонента. Межфазовые равновесия. Степени свободы системы и правило фаз Гиббса. Уравнение Клайперсона-Клаузиуса.
8. Диаграммы состояния. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора. Двухкомпонентные системы.
9. Константа равновесия. Зависимость ее от температуры. Стандартные термодинамические потенциалы. Расчет равновесий с помощью таблиц термодинамических функций.
10. Растворы. Количественная характеристика состава растворов. Химический потенциал. Условие равновесия между многокомпонентными фазами.
11. Идеальные растворы. Закон Рауля. Эбулиоскопия и криоскопия. Осмос.
12. Активность. Коэффициент активности. Методы определения активности. Растворимость. Закон Генри.

II. Поверхностные явления, адсорбция.

1. Свойства поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение. Адсорбция. Адсорбционная формула Гиббса. Адсорбция на твердых поверхностях. Физическая и химическая адсорбция. Изотермы адсорбции. Уравнение Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ. Определение удельной поверхности.

III. Электрохимия.

1. Активность ионов. Ионная сила раствора. Зависимость коэффициента активности иона от ионной силы раствора. Теория Дебая-Хюккеля.
2. Равновесие в растворах электролитов. Протолитическая теория кислот и оснований. Константа ионизации кислот. Константа основности оснований.
3. Ионное произведение воды. pH-растворов. Индикаторы. Буферные растворы.
4. Окислительно-восстановительное равновесие. Электродные потенциалы. Электроды первого рода. Нормальный потенциал. Водородный электрод. Ряд напряжений.

5. Электроды второго рода. Каломельный электрод. Окислительно-восстановительные электроды.
6. Диффузионные потенциалы. Потенциометрическое титрование. Поляризация электродов. Полярография. Перенапряжение.

IV. Химическая кинетика и катализ.

1. Скорость химической реакции. Закон действующих масс. Кинетическое уравнение для моно- и бимолекулярных реакций.
2. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и определение ее по экспериментальным данным.
3. Сложные химические реакции. Обратимые, параллельные и последовательные реакции. Метод квазистационарных концентраций (метод Боденштайна).
4. Теория активных столкновений. Общее число двойных столкновений в газе. Константа скорости бимолекулярной реакции в газовой фазе. Мономолекулярные реакции в газе и жидкости.
5. Теория активированного комплекса (теория переходного состояния): исходные постулаты. Расчет предэкспоненциального множителя. Поверхность потенциальной энергии и расчет энергии активации.
6. Бимолекулярные реакции в жидкой фазе. Диффузионно-контролируемые реакции. Реакции, ионов и полярных частиц. Влияние диэлектрической постоянной. Реакции нуклеофильного и электрофильного замещения и присоединения. Линейные корреляции в кинетике.
7. Фотохимические реакции. Закон Эйнштейна. Квантовый выход.
8. Цепные реакции, стадии цепных реакций. Кинетика простых и разветвленных цепных реакций. Тепловой взрыв. Радикальная полимеризация. Цепные реакции окисления, вырожденное разветвление. Антиоксиданты. Энергетическое цепное разветвление. Хемолазеры.
9. Образование промежуточных соединений при катализе. Понижение энергии активации при каталитической реакции. Принцип энергетического соответствия.
10. Гомогенный катализ. Механизмы кислотно-основного гомогенного катализа. Влияние растворителя.
11. Гетерогенный катализ. Стадии гетерогенного катализа. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Роль процессов переноса в гетерогенном катализе.
12. Представление об активных центрах в катализе.
13. Ферментативный катализ. Строение ферментов. Активность и избирательность действия. Кинетика и механизм ферментативных реакций. Ингибирование ферментативных реакций.

V. Строение молекул.

1. Волновая функция частицы. Уравнение Шредингера. Квантовое состояние и энергетические уровни частицы.
2. Квантовые состояния электрона в атоме. Главное, азимутальное и магнитные квантовые числа. Спин электрона. Принцип Паули.
3. Периодическая система элементов в свете теории строения атома.
4. Основные типы химической связи. Ионная и ковалентная связи. Координационная связь.
5. Межмолекулярное взаимодействие. Ван-Дерваальсовы силы.
6. Энергия химической связи. Потенциал ионизации и сродство к электрону. Средняя и истинные энергии связей.
7. Взаимное влияние атомов в молекулах. Индуктивный эффект. Сопряженные связи.

8. Квантовомеханические методы расчета многоэлектронных систем.
9. Матрицы плотности и функции одноэлектронной плотности.
10. Качество воспроизведения теоретических электронных плотностей.
11. Оптические свойства молекул. Электронные, вращательно-колебательные спектры молекул.
12. Инфракрасная спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния.
13. Электронные спектры в видимой ультрафиолетовой областях. Полосатые спектры двухатомных молекул.
14. Электрические свойства молекул. Дипольные моменты. Поляризация молекул. Связь между рефракцией и поляризуемостью. Эффект Штарка.
15. Магнитный момент атомов, молекул, свободных радикалов и ионов. Соотношение магнитного и механического моментов. Фактор Ланде. Парамагнетизм. Эффект Зеемана.
16. Метод ЭПР и ЯМР.
17. Основные принципы рентгеноструктурного анализа, электронографии и нейтронографии.
18. Взаимодействие рентгеновского излучения с многоэлектронными системами.
19. Восстановление функции электронной плотности и характеристик электростатического поля из рентгеновских дифракционных данных.
20. Совместное применение дифракции нейтронов и рентгеновских лучей при изучении электронной структуры кристаллов.

VI. Строение и реакционная способность соединений.

1. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) химических реакций.
2. Переходные состояния ППЭ.
3. Путь химической реакции.
4. Механизмы химических реакций.
5. Нуклеофильное замещение у тетраэдрически координированного атома углерода.
6. Реакция присоединения.

Литература

1. К.С. Краснов. Молекулы и химическая связь. 1977, Высшая школа.
2. В.Н.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону. "Феникс", 558 с., 1997.
3. В.Н. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. 1986, Химия, М.
4. В.Г.Цирельсон. Химическая связь и тепловые движения атомов в кристаллах. Итоги науки и техники. Кристаллохимия, т. 27, 1993, М.
5. В.Г. Цирельсон. Функция электронной плотности в кристаллохимии; В.Г. Цирельсон, П.М. Зоркий. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений; В.Г. Цирельсон, Ю.З. Носик, Р.П. Озеров, В.С. Урусов. Распределение электронной плотности в кристаллах неорганических соединений. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. ВИНТИ. Москва, т. 20, 1986.
6. Н.М. Эмануэль, Д.Г.Кнорре. Основы химической кинетики. 1984, Химия, М.
7. Е.Т.Денисов, О.М.Саркисов, Г.И.Лихтенштейн. Химическая кинетика. Химия, М.,2000.
8. М.Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. 1975, Химия, М.
9. Я. Эткинс. Физическая химия. 1980, Мир, М.
10. Гаммет Л. Основы физической органической химии. 1970. Мир, М.

Дополнительная литература

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Квантовая механика, 1976, Наука, М.
2. Д. Карелл, С. Каттл, Дж. Теддер. Химическая связь, 1980, Мир, М.
3. К. Хигаси-Х. Баба, А. Гембаум. Квантовая органическая химия. 1967. Мир, М.
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Статистическая физика, 1976, Наука, М.
5. Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. Основы химической кинетики. 1983, Мир, М.
6. Б.Н. Кондратьев, Б.Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. 1974, Наука, М.
7. А. Шелудько. Коллоидная химия. 1984, Мир, М..
8. Н. Хеннай. Химия твердого тела. 1971, Мир, М.
9. П. Эткинс. Кванты. Изд. Мир М. 1971.
10. М.Е. Дяткина. Основы теории молекулярных орбиталей. Изд. Наука М. 1975.
11. Р. Драго. Физические методы в химии. М. Мир, т.1,2, 1981.