

Вопросы кандидатского экзамена по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

1. Строение вещества

- 1.1. Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.
- 1.2. Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.
- 1.3. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии.
- 1.4. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры. Методы разделения оптических изомеров.
- 1.5. Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Спектроскопия ИК- и КР. Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.
- 1.6. Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Правило Хунда. Электронная плотность. Энергия ионизации, электронное сродство, электроотрицательность. Методы измерения энергии ионизации молекул.
- 1.7. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация. Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Теория граничных орбиталей.
- 1.8. Симметрия молекулярных систем. Точечные группы симметрии молекул. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. π -Электронное приближение. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.
- 1.9. Электрические и магнитные свойства. Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Ядерный магнитный резонанс. Электронный парамагнитный резонанс. Химический сдвиг.
- 1.10. 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.
- 1.11. Межмолекулярные взаимодействия. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.
- 1.12. Строение основных типов органических, элементо- и металлоорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения и металлокластеры. Соединения включения. Рентгеноструктурный анализ.
- 1.13. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры. Методы исследования структуры молекул и кристаллов.
- 1.14. Масс-спектральные методы исследования строения молекул.
- 1.15. Жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов. Жидкие кристаллы.

2. Химическая термодинамика

- 2.1. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные.
- 2.2. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.
- 2.3. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Химические потенциалы.
- 2.4. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Константа равновесия. 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.
- 2.5. Элементы статистической термодинамики. Микро- и макросостояния химических систем. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

- 2.6. Элементы термодинамики необратимых процессов. Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потoki и силы. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина. Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике.
- 2.7. Растворы. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Коэффициенты активности и их определение. Изменение температуры кипения и замерзания растворов, криоскопия, эбуллиоскопия. Осмотические явления.
- 2.8. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
- 2.9. Двухкомпонентные системы. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.
- 2.10. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Динамический характер адсорбционного равновесия. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра.
- 2.11. Хроматография, различные ее типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).
- 2.12. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля.
- 2.13. Понятие электродного потенциала. Гальванический элемент. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнение Нернста.
- 2.14. Электролиз. Закон Фарадея. Полярография.

3. Кинетика химических реакций

- 3.1. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции.
- 3.2. Феноменологическая кинетика химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.
- 3.3. Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций.
- 3.4. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.
- 3.5. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермический пути активации молекул. Обмен энергией при столкновениях молекул. Теория активных столкновений. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.
- 3.6. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Энергия и энтропия активации.
- 3.7. Фотохимические и радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход.
- 3.8. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе.
- 3.9. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ. Катализ металлокомплексными соединениями.
- 3.10. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов.
- 3.11. Гетерогенный катализ. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в гетерогенных каталитических реакциях. Нанесенные катализаторы. Основные промышленные каталитические процессы.
- 3.12. Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

Вопросы составляли:

_____ зав. лаб., дхн, проф. Ю.С. Некрасов

_____ зав. лаб., кф-мн И.В. Станкевич