

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет»
(ФГБОУ ВО КНИТУ)



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по УР
А.В.Бурмистров
апреля 2019 г.

ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

02.00.04 Физическая химия

Казань - 2019 г.

Составители программы:

Зав.кафедрой ФКХ



Галяметдинов Ю.Г.

Профессор



Булидорова Г.В.

Программа рассмотрена и одобрена на заседании кафедры Физической и коллоидной химии, протокол № 10 от 16.04 2019 г.

Зав.кафедрой



Галяметдинов Ю.Г.

УТВЕРЖДЕНО
Ученым советом ИП
протокол № 5 от 22.04.2019

Программа разработана на основе паспорта научной специальности и программы-минимум кандидатского экзамена по специальности 02.00.04 – «Физическая химия», разработанной экспертным советом ВАК Министерства образования и науки РФ.

Физическая химия – раздел химической науки об общих законах, определяющих строение веществ, направление и скорость химических превращений при различных внешних условиях; о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами.

Теоретической основой физической химии являются общие законы физической науки. Она включает учение о строении молекул вещества, химическую термодинамику и химическую кинетику.

1. Строение вещества

1.1. Основы классической теории химического строения

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

1.2. 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 Шредингера 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. 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.

1.3. 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, s - и p -орбитали. p -Электронное приближение. Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

1.4. 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.

1.5. Межмолекулярные взаимодействия

Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-Ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

1.6. 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.

1.7. 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-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. Мицеллообразование и строение мицелл. Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

1.8. Поверхность конденсированных фаз

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

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. 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 Онзагера. Стационарное состояние системы. Элементы синергетики. Теорема Пригожина. Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике.

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 – Эммета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента. Хроматография, различные ее типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).

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

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. Мицеллярный катализ. Элементы нанотехнологии. 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.

***Учебно-методическое и информационное обеспечение
программы кандидатского экзамена***

а) основная литература:

- 1 Борщевский А. Я. Физическая химия. Том 1. Общая и химическая термодинамика: учебник ИНФРА-М Москва, 2017. — 868 с.
- 2 Булидорова Г.В. Физическая химия. Книга 1. Основы химической термодинамики. Фазовое равновесие. (Учебник для вузов) / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов – М.: «КДУ», «Университетская книга», – 2016. – 516с.
- 3 Булидорова Г.В. Физическая химия. Книга 2. Электрохимия. Химическая кинетика. (Учебник для вузов) / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов – М.: «КДУ», «Университетская книга», – 2016. – 456с.
4. А. В. Вишняков, Н. Ф. Кизим. Физическая химия для бакалавров. Тула: Архивариус, 2014. - 660 с.
5. А.В. Вишняков, Н. Ф. Кизим. Физическая химия: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям. Москва : Химия, 2012. - 839 с.
6. Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева Физическая химия. Учебник для бакалавров. М.:Юрайт, 2012, 352 с.
7. В.В.Еремин, И.А.Успенская, С.И.Каргов и др. Основы физической химии (в 2 томах). М.: Бинوم. Лаборатория знаний.2013, 538 с.
8. А.Б. Ярославцев Основы физической химии. М.: Научный мир, 2013 - 264 с.
- 9 Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика - 4 изд. М.: Книжный дом "Либроком", 2013, 584 с.

б) дополнительная литература:

- 1 Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
- 2 Абраменков А.В. Практикум по физической химии. Кинетика и катализ. Электрохимия. Учебное пособие для вузов С-Пб: Academia, 2012, 305 с.
- 3 Васюкова А.Н., Задачаина О. П., Насонова Н. В., Перепелкина Л. И. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии. Учебное пособие С-Пб.: Лань, 2014 360 с.
- 4 Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001.
- 5 Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.
- 6 Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001.
- 7 Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1986.
- 8 Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986.

- 9 Полтораки О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
- 10 Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.
- 11 Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.
12. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика - 4 изд. М.: Книжный дом "Либроком", 2013, 584 с.
- 13 Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1999.
- 14 Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир, 1967.
- 15 Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Издательство МГУ, 2003.
- 16 Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
- 17 Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
- 18 Ролдугин В. И. Физикохимия поверхности. Учебник-монография С-Пб.: Лань, 2011 302 с.
- 19 Кабаяси. Введение в нанотехнологию. М.: Бином. Лаб. Знаний, 2005.
20. Г.Стенли Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир.1973.
21. Ш.Ма Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980.
22. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., Наука. 1987.
23. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука 1982.
- 24 Гуфан Ю. М.. Термодинамическая теория фазовых переходов. — Ростов н/Д: Издательство Ростовского университета, 1982. — 172 с.
- 25 Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983.
26. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г. А. Электрохимия. Учебное пособие 3-е издание, исправленное. С-Пб.: Лань, 2015.
- 27 Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
- 28 Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Издательский центр «Академия», 2003.
- 29 Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
- 30 Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987.
31. Эткинс П., Дж. де Паула. Физическая химия. М.: Мир, 2007, 496 с.

в) электронные библиотеки и естественно научные базы данных, материалы общеобразовательных web-сайтов:

- <http://www.rsl.ru> -Российская Государственная библиотека
- <http://www.nlr.ru8101/poisk/> - Российская национальная библиотека
- <http://elibrary.ru>- Научная Электронная Библиотека (НЭБ):
- <http://www.lib.msu.ru> – Библиотека МГУ
- <http://www.lib.pu.ru> – Библиотека СПбГУ
- http://www.wikipedia.org/wiki/Physical_chemistry
- <http://www.worldbank.org> –Всемирный банк
- <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html>
- <http://knigafund.ru> -ЭБС «Книгафонд»
- <http://kstu.bibliotech.ru> -ЭБС «БиблиоТех»
- <http://biblio-online.ru> -ЭБС «Юрайт»
- <http://rucont.ru> -ЭБС «РУКОНТ»
- <http://iprbookshop.ru> -ЭБС «IPRbooks»
- <http://e.lanbook.com/books/> -ЭБС «Лань»