

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



ТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
и председатель
научной комиссии,
директор по учебной работе

М.В. Румянцев
М.В. Румянцев

ПРОГРАММА
вступительного испытания для поступающих в аспирантуру
по направлению 04.06.01 Химические науки
программа (профиль) 02.00.04 Физическая химия
в 2018/19 учебном году

Красноярск 2017

Перечень вопросов по темам:

1. Строение вещества.

1.1. Классическая теория строения молекул. Физический аспект классической теории. Химический аспект классической теории. Квантовая механика в приложении к химическим частицам. Связь между строением и свойствами систем в квантовой механике. Вероятность определенных конфигураций системы.

1.2. Понятие геометрической конфигурации молекул. Выбор параметров для описания геометрической конфигурации молекул (комплексов). Изометрия: структурная, поворотная, оптическая и др. Методы исследования геометрической конфигурации молекул.

1.3. Векторы и их геометрические интерпретации. Матрицы и их произведения. Обратные векторы и матрицы. Матрицы и детерминанты. Ассоциированные матрицы. Унитарные преобразования. Преобразование базиса. Вращение вектора: ковариантные и контрвариантные.

1.4. Значение симметрии. Определение группы. Операции симметрии, применение к молекуле. Таблицы произведений элементов групп. Генераторы и подгруппы. Произведение групп. Смежные классы, сопряженные элементы и классы. Отображения и представления.

1.5. Точечная симметрия. Пять типов элементов. Генераторы и точечные группы. Проекционные диаграммы. Обозначения Шёнфлиса и международные матричные представления генераторов. Непрерывные точечные группы.

1.6. Пространственная симметрия. Трансляционная симметрия. Совместимость трансляций и поворотов. Кристаллические классы и системы. Центрирование. Сайт-симметрия в кристаллах. Понижение симметрии. Плоскости скольжения и винтовые оси.

1.7. Неприводимые представления групп симметрии. Построение таблиц характеров. Обозначения неприводимых представлений. Неприводимые представления групп трансляций.

1.8. Группы симметрии нежестких молекул. Изодинамические операции. Супергруппа Шрёдингера. Аммиак, ментол, пропан. Таблицы характеров супергруппы пропана.

1.9. Молекула во внешнем электрическом поле. Эффект Штарка. Дипольный момент. Поляризуемость. Связь электрических свойств молекулы с электрическими свойствами вещества (уравнение Дебая, Онзагера, Кирквуда).

1.10. Поляризуемость вещества в переменном поле. Эффект Керра и анизотропия поляризуемости. Энергия взаимного притяжения индуцированных диполей. Общие основы теории испускания, поглощения и рассеяния излучения.

1.11. Теория кристаллического поля. Основные положения. Расщепление термов — электрона. Случай слабого поля. Случай сильного поля. Низкоспиновые и высокоспиновые состояния.

1.12. Электронные состояния двухатомных молекул. Колебательные состояния в приближении гармонического осциллятора и ангармонического осциллятора. Вращательные состояния молекул в приближении жесткого ротатора и в приближении нежесткого колеблющегося ротатора.

1.13. Дипольный момент и поляризуемость молекулы в определенном электронно-колебательно вращательном состоянии. Переходы между электронно-колебательно вращательными состояниями и правила отбора для спектров испускания, поглощения, рассеяния.

1.14. Вращательные спектры. Колебательно-вращательные спектры. Электронно-колебательно вращательные спектры.

1.15. Электронные состояния многоатомных молекул. Колебательные состояния. Колебания ядер молекул и симметрия. Колебательные состояния в гармоническом приближении.

1.16. Вращательные состояния многоатомных молекул. Линейные молекулы. Молекулы типа специфического волчка. Молекулы типа ассиметрического волчка. Дипольный момент и поляризуемость молекулы при колебаниях. Проявление колебаний молекулы в спектре.

1.17. Вращательные спектры. Определение вращательных постоянных. Колебательно-вращательные спектры. Электронно-колебательно-вращательные спектры.

1.18. Угловой момент атома. Магнитный момент. Магнитная восприимчивость. Спин-орбитальные взаимодействия в атоме.

1.19. Электронный и ядерный эффект в отсутствие орбитального углового момента электрона: ЭПР.

1.20. Электронно-ядерные магнитные взаимодействия. Влияние магнитного поля на неколеблущуюся молекулу без учета ядер спина. Вращательный момент. Квадрупольные моменты молекул.

1.21. Магнитные экранирования ядер и взаимодействие спина ядра с вращением. Тензоры диамагнитного и парамагнитного экранирования ядер. Постоянные спин-вращательного взаимодействия. Химический сдвиг.

2. Химическая термодинамика.

2.1. Термодинамические параметры. Теплота и работа. Внутренняя энергия и первое начало термодинамики. Уравнения состояния. Системы: открытые, закрытые и изолированные. Обратимые и необратимые процессы. Энтальпия и второе начало термодинамики. Фундаментальные уравнения Гиббса. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Энтальпия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Направление самопроизвольного процесса и условия равновесия.

2.2. Гомогенные и гетерогенные системы. Химические переменные и число независимых реакций. Парциальные молярные величины компонентов. Химические потенциалы. Уравнение Гиббса-Дюгема. Правило фаз Гиббса.

2.3. Изохорная и изобарная теплоемкости. Температурная зависимость термодинамических свойств вещества. Третье начало термодинамики и абсолютные значения энтропии веществ. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Тепловые эффекты реакций. Энтальпии образования химических соединений. Стандартные состояния. Закон Гесса. Определение теплоты реакции из теплот сгорания. Расчет энтальпии реакций из термодинамических свойств веществ. Закон Кирхгофа.

2.4. Уравнения состояния и термодинамический потенциал идеального газа. Стандартный термодинамический потенциал реального газа и летучесть. Фазовое равновесие в однокомпонентной системе, уравнение Клаузиуса—Клапейрона.

2.5. Энтропия смешения идеальных газов. Химический потенциал компонента идеальной газовой смеси. Изотерма химической реакции. Константа равновесия. Температурная зависимость константы равновесия — изобара Вант Гоффа. Смещение равновесия и принцип Ле Шателье - Брауна. Реакции с участием конденсированных несмешанных фаз и идеальных газов. Учет неидеальности газовой фазы. Расчет констант равновесия. Расчет равновесного состава.

2.6. Идеальные растворы: совершенные и предельно разбавленные. Химические потенциалы компонентов идеальных растворов. Равновесие жидкость — пар: законы Рауля и Генри. Неидеальный раствор, активность. Химическое равновесие в растворах.

2.7. Фазовые равновесия раствора с чистым компонентом. Мембранное равновесие и осмотическое давление. Равновесия между двумя двухкомпонентными фазами. Зависимость равновесных давлений от состава. Азеотропия. Фазовые диаграммы (кипения и плавкости) бинарных систем. Эвтектика.

2.8. Химический потенциал электролита в растворе: активности электролитов, среднеионные величины и стандартные значения. Водородная шкала. Зависимость коэффициента активности от ионной силы по теории Дебая - Хюккеля. Кислотно-основное равновесие. Константа ионизации и константа основности. Ионное произведение воды. Концентрация ионов водорода (рН).

2.9. Гальванические элементы. ЭДС и потенциалы электродов. Окислительно-восстановительное равновесие. Уравнение Нернста. Типы электродов. Водородный электрод. Стандартные электродные потенциалы и условные термодинамические функции ионов.

2.10. Поверхностное натяжение. Изотерма адсорбции Гиббса. Теплота и энтропия адсорбции. Изотерма Лэнгмюра. Полимолекулярная адсорбция паров — изотерма БЭТ.

2.11. Основы статической термодинамики. Математическая вероятность, функция распределения, среднее значение. Микроскопическое и макроскопическое описание систем. Фазовое пространство. Каноническое распределение Гиббса. Интеграл по состояниям, статические суммы.

2.12. Связь статических сумм с термодинамическими функциями: энтропия, внутренняя энергия, теплоемкость. Методы расчета статических сумм. Применение методов статической термодинамики к расчетам химического равновесия. Термодинамика необратимых процессов. Цели и

задачи. Основные определения. Соотношения Онзагера, выбор сил и потоков. Применения теории к диффузии, термодинамическим явлениям.

3. Химическая кинетика и катализ.

3.1. Основной постулат химической кинетики. Порядок и молекулярность реакции. Кинетика односторонних реакций первого, второго и третьего порядков. Размерность константы скорости. Методы определения порядка реакции.

3.2. Кинетика сложных реакций (обратных, параллельных, последовательных). Механизм сложных химических процессов. Метод стационарных концентраций.

3.3. Реакция в потоке. Основы расчета кинетики реакций в открытой системе. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса, его термодинамический вывод. Физический смысл энергии активации и ее определение по экспериментальным данным. Понятие о неизотермических реакциях.

3.4. Основные соотношения молекулярно-кинетической теории. Средняя скорость молекул, общее число двойных столкновений в газе.

3.5. Теория бинарных соударений. Число активных соударений. Расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Применение ТБС к мономолекулярным реакциям. Механизм активации.

3.6. Теория активного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Свойства активного комплекса. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса.

3.7. Би- и мономолекулярные реакции в теории активированного комплекса.

3.8. Термодинамический аспект ТАК. Свободная энергия активации. Толкование стерического множителя. Применение теории столкновений к реакциям в растворах. ТАК о реакциях в растворах. Влияние силы раствора на скорость реакции, солевые эффекты.

3.9. Фотохимические реакции. Диссоциация молекул под действием света. Основные законы фотохимии. Квантовый выход. Некоторые кинетические уравнения.

3.10. Цепные реакции. Простые и разветвленные цепи. Теория взрывов и воспламенений. Вероятностный расчет скорости цепной реакции.

3.11. Гетерогенные реакции. Закономерности диффузии. Скорость массопереноса и скорость химического процесса в гетерогенных системах. Равнодоступная поверхность в гетерогенных реакциях.

3.12. Основные представления о реакциях в твердых телах. Связь предполагаемых механизмов с выводом кинетических уравнений.

3.13. Роль катализа в химической технологии. Общие принципы катализа (неизменность положения равновесия, участие катализатора в химической реакции, снижение энергии активации, избирательность действия). Классификация каталитических процессов. Гомогенный катализ, его механизм и кинетика. Кислотно-основной катализ. Автокатализ.

3.14. Гетерогенный катализ. Роль адсорбции в гетерогенно-каталитических реакциях, вывод и анализ простых кинетических уравнений. Представление об активных центрах. Роль неоднородности поверхности в катализе.

3.15. Теории гетерогенного катализа. Теория мультиплетов. Теория ансамблей. Электронная теория катализа.

Список рекомендованных источников по теме строение вещества.

1. Физическая химия: в 2-х книгах: Книга 1. Строение вещества. Термодинамика. Под ред. К.С. Краснов [учебник для вузов по химико-технологическим специальностям и направлению "Химическая технология и биотехнология": [рекомендовано Министерством образования РФ] / Н. К. Воробьев, И. Н. Годнее, В.Н.Васильева, В. П. Васильев, В. Л. Киселева, К. Н. Белоногов, В. П. Гостикин.

2. Шипунов Б. П. Строение вещества, учебное пособие для классических университетов по направлению 020100.68, 020101.65. - Барнаул: Алтайский университет [АлтГУ], 2007, 218 с Ч. 1

3. Степанов Н. Ф., Квантовая механика и квантовая химия, Изд-во «Мир», - Москва, 2009, 519с.

Список рекомендованных источников по теме химическая термодинамика.

1. Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. - М: Высш. школа, 2006. - 528 с.

2. Физическая химия. В 2 кн. Кн.1. Строение вещества. Термодинамика / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнов и др. / Под ред. К. С. Краснова. - М.: Высш. школа, - 2001. - 512 с.

3. Эткинс, П. Физическая химия. Ч. 1. Равновесная термодинамика / П. Эткинс, Дж. де Паула. - М: Мир, 2007. - 496 с.

4. Буданов В. В. Химическая термодинамика / В. В. Буданов, А. И. Максимов. - М.: ИКЦ "Академкнига", 2007 - 312 с.

5. Дуров В. А. Термодинамическая теория растворов / В. А. Дуров, Е. П. Агеев. - М.: Едиториал УРСС, 2003. - 248 с.

6. Еремин В. В. Задачи по-физической химии: учебное пособие / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. - М.: Издательство "Экзамен", 2003.-320 с.

7.

8. Список рекомендованных источников по теме химическая кинетика и катализ.

1. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. М. Байрамов. - М.: Издательский центр "Академия", 2003. - 256 с.

2. Байрамов В. М. Химическая кинетика и катализ: Примеры и задачи с

решениями: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. М. Байрамов. - М.: Издательский центр "Академия", 2003. - 320 с.

5. Химическая кинетика: учебное пособие / Н. В. Белоусова, О. В. Белоусов. - Красноярск: ИПК СФУ, 2009. - с. - (Химическая кинетика : УМКД № 1441 / рук. творч. коллектива Н. В. Белоусова).

6. Химическая кинетика: метод, указания к практическим занятиям / Н. В. Белоусова, О. В. Белоусов. - Красноярск: ИПК СФУ, 2009. - с. - (Химическая кинетика: УМКД № 1441 / рук. творч. коллектива Н. В. Белоусова).

Составители программы:

А. А. Кузубов, канд. физ.-мат. наук, доцент,

Л. Т. Денисова, канд. хим. наук, доцент,

Н. В. Белоусова, д-р. хим. наук, профессор,

В. М. Денисов, д-р хим. наук, профессор.

Программа соответствует паспорту номенклатуры специальностей научных работников.