



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Московский технологический университет»

**МИРЭА**



УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

В.Л. Панков

« 1 » марта 2016 г.

**Программа вступительного экзамена**

Уровень высшего образования

**Подготовка кадров высшей квалификации**

Направление подготовки

**04.06.01 «Химические науки»**

Направленность (научная специальность)

**02.00.04 «Физическая химия»**

Форма обучения – очная, заочная

Москва, 2016

## 1. Химическая термодинамика

### 1.1. Основные понятия и законы термодинамики.

Термодинамическая система. Параметры состояния. Первое начало термодинамики. Теплота и работа. Внутренняя энергия и энтальпия. Закон Гесса. Стандартные теплоты образования веществ. Теплоты сгорания. Зависимость теплот реакций от температуры. Уравнение Кирхгоффа. Теплоемкости газов и твердых веществ. Второе начало термодинамики. Энтропия. Вычисление  $\Delta S$  для разных процессов, в химических реакциях. Статистическая интерпретация понятия энтропии. Уравнение Больцмана. Третье начало термодинамики. Вычисление абсолютных энтропий газов, жидкостей и твердых веществ. Остаточная энтропия. Закон Дебая.

### 1.2. Термодинамика химического равновесия.

Объединенное соотношение первого и второго начал. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Максимальная полезная работа. Зависимость энергии Гиббса от давления и температуры. Характеристические функции.

Химическое равновесие в идеальных системах. Константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$ . Уравнение изотермы химической реакции (изотерма Вант-Гоффа). Химическое равновесие с участием конденсированных веществ. Определение направления реакции с помощью уравнения изотермы и закона действующих масс.

Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Уравнение изобары химической реакции (изобара Вант-Гоффа). Расчеты  $\Delta_r G^0$  и  $K_p$  при разных температурах. Химический потенциал компонента в идеальной газовой смеси.

Химическое равновесие в неидеальных газах. Уравнение изотермы химической реакции и константа равновесия для неидеальных газовых систем.

### 1.3. Термодинамическое описание многокомпонентных систем.

Химические потенциалы и условия равновесия в гетерогенных системах. Вывод правила фаз Гиббса. Уравнение Клайперона-Клаузиуса. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды и бензола.

Двухкомпонентные системы. Методы физико-химического анализа. Диаграммы плавкости и кривые охлаждения. Влияние образования твердых растворов и химических соединений на форму диаграмм плавкости.

Идеальные растворы. Химический потенциал компонента. Законы Рауля и Генри. Первый закон Коновалова. Диаграммы кипения для идеальных и неидеальных смесей при постоянной температуре и постоянном давлении. Перегонка жидких смесей. Второй закон Коновалова. Перегонка смесей, образующих азеотропы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости. Диаграммы кипения. Критические температуры в смесях.

Коллигативные свойства растворов: криоскопия, эбулиоскопия, осмотическое давление. Распределение растворенного вещества между несмешивающимися жидкостями. Определение активностей компонентов в неидеальных растворах.



Термодинамика растворов электролитов. Электропроводность, электролитическая диссоциация, константа и степень диссоциации. Удельная и эквивалентная электропроводность, уравнение Аррениуса. Подвижности и числа переноса ионов. Активность и коэффициент активности ионов. Ионная сила раствора, теория Дебая-Хюккеля.

#### 1.4. Термодинамика электрохимических процессов.

Химический гальванический элемент. Измерение ЭДС. Электродные потенциалы и их стандартные значения, измерение. Водородный электрод и электроды сравнения. Различные типы электродов; окислительно-восстановительные электроды.

Концентрационные элементы. Определение активности ионов и растворимости солей методом ЭДС, определение рН раствора и ионного произведения воды. Определение термодинамических характеристик реакций методом ЭДС.

#### 1.5. Строение вещества и химическая связь

Основные понятия квантовой механики. Уравнение Де-Бройля. Соотношение Гейзенберга. Волновая функция и ее свойства. Уравнение Шредингера. Простейшие системы в квантовой механике: частица в потенциальной яме (одномерной и трехмерной); жесткие плоский и пространственный ротаторы, понятие о вращательных спектрах; гармонический осциллятор, понятие о колебательных спектрах.

#### 1.6. Строение атома.

Атом водорода в квантовой механике. Уравнение Шредингера. Приближение Борна-Оппенгеймера. Волновая функция (радиальная и угловые части), квантовые числа (физический смысл), атомные орбитали (АО). Узловые свойства АО. Орбитальные диаграммы и граничные поверхности. Вырожденное состояние. Спектральные переходы. Правила отбора. Спин электрона.

Многоэлектронный атом. Уравнение Шредингера, подход к решению уравнения. Принцип водородоподобия. Волновые функции. Принцип Паули. Слейтеровский детерминант. Атомные термы (система Рассел-Саундерса). Правило Гунда. Атомные спектры. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева и строение атомов.

#### 1.7. Химическая связь и строение молекул.

Уравнение Шредингера для  $H_2^+$ . Квантовое число  $\lambda$  и его физический смысл. Состояние  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ . Понятие молекулярной орбитали (МО). Приближения для решения уравнения Шредингера. Метод МО-ЛКАО и его основные положения. Понятие связывающего и разрыхляющего состояний, соотношение энергий МО. Условия образования химической связи, анализ потенциальных кривых.



### 1.8. Многоэлектронные двухатомные молекулы.

Полная электронная волновая функция молекулы  $H_2$  и ее основной терм. Двухатомные молекулы. Гомоядерные и гетероядерные молекулы ( $HF$ ,  $LiH$ ,  $CO$ ,  $NO$ ). Понятие полярной и ионной связи в методе МО.

### 1.9. Многоатомные молекулы.

Стереохимия молекул (правила Гиллеспи-Найхолма). Рассмотрение молекул различной симметрии ( $AH_2$ ,  $AH_3$ ,  $AH_4$ ).

Сопряженные кратные связи. Приближение Хюккеля. Правило ароматичности Хюккеля. Трехцентровые орбитали. Мостиковые структуры. Электронодефицитные, электронодостаточные и электроноизбыточные соединения. Бороводороды,  $\pi$ -комплексы.

Координационные соединения. Использование метода МО для октаэдрического комплекса. Спектрохимический ряд лигандов. Полидентантные комплексы.

## 2. Элементы статистической механики и термодинамических статистических расчетов

### 2.1. Микро- и макросостояния.

Параметры. Полная волновая функция. Фазовое пространство и фазовая ячейка. Статистическая механика Дирака и Бозе-Эйнштейна. Распределение Больцмана. Расчет внутренней энергии, теплоемкости, энтропии и др. термостатических функций через суммы по состояниям.

## 3. Химическая кинетика.

### 3.1. Основные понятия и основные задачи химической кинетики.

Скорость химической реакции. Типы химических реакторов. Кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах. Константа скорости и порядок реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Методы определения энергии активации.

### 3.2. Теория элементарного акта.

Теория активных соударений (ТАС). Основные положения. Вывод уравнения для бимолекулярной реакции. Физический смысл уравнения Аррениуса в рамках ТАС. Стерический фактор. "Медленные", "нормальные" и "быстрые" реакции. Теория активированного комплекса (ТАК). Основные положения. Энтальпия и энтропия активированного комплекса. Физический смысл стерического фактора. Сравнение ТАС и ТАК.

Мономолекулярные реакции. Рассмотрение в рамках ТАС (теория Линдемана) и ТАК. Особенности кинетики тримолекулярных реакций.

Особенности кинетики реакций в растворах. Влияние растворителя. Клеточный эффект. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Влияние полярности растворителя и ионной силы раствора на скорость реакции. Солевые эффекты.

### 3.3. Сложные реакции.

Кинетические уравнения обратимых, параллельных и последовательных реакций. Метод квазистационарных концентраций. Лимитирующая стадия. Цепные реакции. Реакция  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ . Неразветвленная и разветвленная цепные реакции. Реакция  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ . Пределы взрыва по температуре и давлению.

### 3.4. Катализ.

Механизм. Гомогенный и гетерогенный катализ. Кислотно-основный катализ. Кислотность Гаммета. Физическая адсорбция и хемосорбция. Изобара и изотерма адсорбции. Уравнение Ленгмюра.

### Литература

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 2009, 528 с.
2. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. - М.: Бином, 2011, 408 с.
3. Харитонов Ю.Я. Физическая химия. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013, 608 с.
4. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. - М.: Мир, 2007
5. Еремин Е.Н. и др. Основы физической химии в двух томах. - М.: Бином, 2013, 584 с.
6. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия. - М.: Академия, 2008
7. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. - М.: Экзамен, 2006, 416 с.
8. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. - М.: Академия, 2003
9. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высш. шк., 1984.
10. Ягодковский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. - М.: Бином, 2005.
11. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. - М.: Бином, 2012
12. Бейдер Р. Атомы в молекулах. - М.: Мир, 2001.
13. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. - М.: Наука, 1987.
14. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия. - М.: Юрайт, 2010

Директор Института тонких  
химических технологий



В.Р. Флид