



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Московский технологический университет»

МИРЭА



УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

 В.Л. Панков

« 28 » марта 2018 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, 2018

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 ΔS 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 λ и его физический смысл. Состояние σ , π , δ . 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.

Сtereoхимия молекул (правила Гиллеспи-Найхолма). Рассмотрение молекул различной симметрии (AN_2 , AN_3 , AN_4).

Сопряженные кратные связи. Приближение Хюккеля. Правило ароматичности Хюккеля. Трехцентровые орбитали. Мостиковые структуры. Электронодефицитные, электронодостаточные и электроноизбыточные соединения. Бороводороды, π -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. Ягодовский 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



М.А. Маслов