

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

(ИОНХ РАН)



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИОНХ РАН

чл.-корр.РАН

В.К. Иванов

«    »      2018 г.

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ**  
по дисциплинам, относящимся  
к специальности «Физическая химия»

подготовка кадров высшей квалификации

Направление подготовки  
**04.06.01 – ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

Направленность (профиль)  
**Физическая химия**

Специальность 02.00.04 *Физическая химия* включает в себя изучение следующих дисциплин:

- Физическая химия
- Фазовые равновесия
- Основы электрохимии
- Химическая кинетика
- Физические, математические и квантово-химические методы исследования (дисциплина по выбору)
- Кинетика твердофазных реакций (дисциплина по выбору)

По данным дисциплинам, отражающим специфику направленности (профиля) программы аспирантуры и характер подготовки аспирантов, предусматривается экзамен, сдаваемый на 3-м или 4-м году обучения в виде кандидатского экзамена по специальности 02.00.04 Физическая химия.

### **ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ**

Текущим контролем при изучении дисциплин, относящимся к специальности 02.00.04 Физическая химия, является посещение аудиторных и лабораторных занятий и активное участие в обсуждениях на занятиях.

Текущий контроль по дисциплинам проводится в форме вопроса-ответа в рамках участия обучающихся в дискуссиях и различных мероприятиях, осуществляющим преподавателем, ведущим дисциплину.

### **ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ НА ЗАНЯТИЯХ:**

Вопросы текущего занятия № ...

1. Сравнение теорий активных столкновений и активированного комплекса для бимолекулярных реакций.
2. Скорость химической реакции. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс.
3. Определение порядка реакции, константы скорости и энергии активации по опытным данным.
4. Сравнение режимов идеального смешения и идеального вытеснения.
5. Общая характеристика и классификация физико-химических методов анализа.
6. Предмет электрохимии. Свойства электродов. Вольтамперные характеристики в электрохимических процессах.
7. Удельная электропроводность растворов электролитов. Электродный потенциал. Диффузионный потенциал.
8. Двойной электрический слой и экспериментальные методы его исследования. Понятие о полном свободном заряде электрода.
9. Закономерности адсорбции органических веществ на металлах платиновой группы в зоне докислородного перенапряжения.
10. Катодное восстановление органических веществ в зоне до водородного перенапряжения.
11. Электрокатализ, селективность электрокаталитических процессов. Факторы, определяющие механизм электрокаталитических процессов.
12. Приготовление электрокатализаторов химическими и электрохимическими методами. Влияние поверхностно активных веществ на электроосаждение металлов.
13. Уравнение Нернста. Уравнение полярографической волны Гейровского-Ильковича. Уравнение Тафеля.

14. Метод электродвижущих сил (ЭДС). Метод ЭДС с твердыми электролитами. Электролиты с анионной проводимостью. Электролиты с катионной проводимостью.

Вопросы текущего занятия № ...

1. Определения катализа. Основные этапы развития представлений о катализе. Каталитические процессы в природе. Роль катализа в современной промышленности.
2. Активность и стабильность катализаторов. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы). Влияние катализаторов на селективность параллельных, последовательных, последовательно-параллельных и других сложных реакций.
3. Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия.
4. Физическая адсорбция и хемосорбция.
5. Неоднородность поверхности. Адсорбционные методы измерения поверхности катализатора и концентрации каталитически-активных центров.
6. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда
7. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Механизм Ридила-Или.
8. Простейшие типы адсорбционных слоев (Лэнгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера, Фрейндлиха).
9. Мультиплетная теория гетерогенного катализа.
10. Понятие о структурной чувствительности реакций. Влияние дисперсности на каталитическую активность.
11. Механизм кислотного и основного катализа. Специфический и общий кислотноосновный катализ.
12. Типы гетерогенных катализаторов. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия d-электронов в образовании металлических связей.
13. Методы приготовления гетерогенных катализаторов: осаждение, пропитка, кристаллизация, золь-гель метод, механохимический метод. Факторы, определяющие дисперсность активного компонента.
14. Пористая структура катализаторов, способы ее формирования и методы исследования. Оптимальная структура пор катализатора.
15. Катализ оксидами переходных металлов. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.
16. Роль брэнстедовских и льюисовских кислотных центров в хемосорбции и катализе на оксидах алюминия, кремния и алюмосиликатах.
17. Цеолитные катализаторы, связь их активности с типом цеолита, наличием гидроксильных групп, природой и концентрацией введенных в цеолит ионов.
18. Области протекания гетерогенно-каталитических реакций, их признаки и методы экспериментального подтверждения.
19. Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в периодических, проточных и проточно-циркуляционных реакторах, обработка экспериментальных данных.
20. Спектральные и дифракционные методы *in-situ* в исследовании каталитических реакций.
21. Изотопные методы в исследовании механизма катализа. Кинетический изотопный эффект. Изотопно-меченные соединения. Квантово-химические методы в катализе.

Вопросы текущего занятия № ...

1. Основные термодинамические функции. Изобарно-изотермический потенциал. Изохорно-изотермический потенциал. Внутренняя энергия. Свободная энергия Гиббса. Свободная энергия Гельмгольца.
2. Первое начало термодинамики и его следствия. Работа, производимая системой. Открытые и закрытые системы. Второе начало термодинамики. Энтальпия и методы ее расчета и определения. Энтропия и методы ее расчета и определения. Третье начало термодинамики.
3. Понятие термодинамической модели. Термодинамическое равновесие. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Влияние температуры на константу равновесия. Химический потенциал. Уравнение Вант-Гоффа.
4. Равновесия фазовые и химические. Константа равновесия. Принцип Ле-Шателье-Брауна.

5. Основы термохимии и калориметрии. Температура в равновесной термодинамике. Закон Гесса.
6. P-V-T - свойства газов и жидкостей. Общие положения. Правила смешения для смесей жидкостей.
7. Классификация межчастичных взаимодействий. Силы отталкивания. Дипольные и дисперсионные составляющие сил притяжения. Специфические взаимодействия, водородные связи.
8. Теория диэлектрической проницаемости жидкостей и растворов.
9. Дипольный момент молекулы. Геометрия молекул. Определение дипольного момента и геометрических параметров молекул из микроволновых спектров.
10. Свойства молекул и реакций, которые можно рассчитать квантово-химическими методами. Методы и программы.

#### Вопросы текущего занятия № ...

1. Сравнение теорий активных столкновений и активированного комплекса для бимолекулярных реакций.
2. Скорость химической реакции. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс.
3. Определение порядка реакции, константы скорости и энергии активации по опытным данным.
4. Кинетика простых реакций в потоке. Сравнение режимов идеального смешения и идеального вытеснения.
5. Общая характеристика и классификация физико-химических методов анализа. Чувствительность и разрешающая способность методов. Интеграция методов.
6. Масс-спектрометрия. Принципы масс-спектрометрии. Блок-схема массспектрометра.
7. Спектроскопические методы исследования. Электронные, колебательные, вращательные, спиновые и ядерные переходы как результат различных типов внутриатомных или внутримолекулярных взаимодействий. Спектры испускания, поглощения и рассеяния.
8. Применение методов колебательной спектроскопии для качественного и количественного анализа. Техника и методики ИК спектроскопии и спектроскопии КР.
9. Электронная спектроскопия. Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях. Правила отбора и нарушения запрета. Применение электронных спектров поглощения в качественном, структурном и количественном анализе.
10. Люминесценция (флуоресценция и фосфоресценция). Практическое использование количественного люминесцентного анализа.
11. Рентгеновские методы исследования на примере рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (электронная спектроскопия для химического анализа — ЭСХА). Возможности ЭСХА для анализа поверхностей.
12. Методы исследования оптически активных веществ. Дисперсия оптического вращения.
13. Резонансные методы на примере метода ЯМР. Физические основы явления ядерного магнитного резонанса. Применение спектров ЯМР в химии.
14. Метод ЭПР. Принципы спектроскопии электронного парамагнитного (спинового) резонанса.
15. Мессбауэровская спектроскопия. Эффект Мессбауэра.
16. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Теоретические основы метода.
17. Предмет электрохимии. Свойства электродов. Вольтамперные характеристики в электрохимических процессах.
18. Удельная электропроводность растворов электролитов. Электродный потенциал. Диффузионный потенциал.
19. Механизм потенциалообразования. Двойной электрический слой и экспериментальные методы его исследования. Понятие о полном свободном заряде электрода. Потенциалы свободного и нулевого заряда, методы их определения, контактные потенциалы и их связь с работой выхода электрона.

20. Закономерности адсорбции органических веществ на металлах платиновой группы в зоне докислородного перенапряжения.
21. Катодное восстановление органических веществ в зоне до водородного перенапряжения.
22. Электрокатализ, селективность электрокаталитических процессов. Факторы, определяющие механизм электрокаталитических процессов.
23. Механизм специфической адсорбции ионов и его зависимость от природы электрода. Влияние специфической адсорбции ионов на электрокаталитические свойства металлов платиновой группы.
24. Приготовление электрокатализаторов химическими и электрохимическими методами. Влияние поверхностно активных веществ на электроосаждение металлов.
25. Уравнение Нернста. Уравнение полярографической волны Гейровского-Ильковича. Уравнение Тафеля.
26. Метод электродвижущих сил (ЭДС). Метод ЭДС с твердыми электролитами. Электролиты с анионной проводимостью. Электролиты с катионной проводимостью.
27. Определения катализа. Основные этапы развития представлений о катализе. Каталитические процессы в природе. Роль катализа в современной промышленности.
28. Активность и стабильность катализаторов. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы). Влияние катализаторов на селективность параллельных, последовательных, последовательно-параллельных и других сложных реакций.
29. Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция.
30. Неоднородность поверхности. Адсорбционные методы измерения поверхности катализатора и концентрации каталитически-активных центров. ИК- и УФспектроскопия в адсорбции и катализе.
31. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда
32. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Механизм Ридила-Или
33. Простейшие типы адсорбционных слоев (Лэнгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера, Фрейндлиха).
34. Мультиплетная теория гетерогенного катализа. Понятие о структурной чувствительности реакций. Реакции гидрирования и гидрогенолиза на сплавах и нанесенных катализаторах. Влияние дисперсности на каталитическую активность.
35. Кислотный и основной катализ. Механизм кислотного и основного катализа. Количественная характеристика кислотно-основного взаимодействия. Жесткие и мягкие кислоты и основания. Сверхкислоты. Специфический и общий кислотноосновный катализ. Особенности кинетики и механизм.
36. Металлокомплексный катализ. Каталитически-активные комплексы металлов. Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, окисление, изомеризация.
37. Типы гетерогенных катализаторов. Металлы и сплавы как катализаторы. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия d-электронов в образовании металлических связей.
38. Методы приготовления гетерогенных катализаторов: осаждение, пропитка, кристаллизация, золь-гель метод, механохимический метод. Термическая обработка катализаторов. Факторы, определяющие дисперсность активного компонента.
39. Пористая структура катализаторов, способы ее формирования и методы исследования. Ртутная порометрия. Степень использования поверхности пор катализатора. Оптимальная структура пор катализатора.
40. Катализ оксидами переходных металлов. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.
41. Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Роль брэнстедовских и льюисовских кислотных центров в хемосорбции и катализе на оксидах алюминия, кремния и алюмосиликатах.
42. Модифицированные и смешанные оксидные катализаторы. Цеолитные катализаторы, связь их активности с типом цеолита, наличием гидроксильных групп, природой и концентрацией введенных в цеолит ионов. Молекулярно-ситовые свойства цеолитных катализаторов.

43. Области протекания гетерогенно-каталитических реакций, их признаки и методы экспериментального подтверждения.
44. Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в периодических, проточных и проточно-циркуляционных реакторах, обработка экспериментальных данных.
45. Строение поверхности твердых тел и его влияние на каталитическую активность. Современные методы исследования структуры и состава поверхностного слоя твердых тел. Методы определения элементного состава катализаторов, спектральные и химические методы.
46. Спектральные и дифракционные методы *in-situ* в исследовании каталитических реакций.
47. Изотопные методы в исследовании механизма катализа. Кинетический изотопный эффект. Изотопно-меченные соединения. Квантово-химические методы в катализе.
48. Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводов.
49. Синтез аммиака. Термодинамика и механизм процесса. Катализаторы процесса. Структурная чувствительность реакции
50. Синтез Фишера-Тропша. Механизмы процесса (диссоциативный и ассоциативный). Распределение продуктов синтеза по молекулярной массе. Распределение Шульца-Флори. Гидрирование и дегидрирование органических соединений.
51. Окисление неорганических соединений. Получение серной и азотной кислот.
52. Каталитические процессы в нефтепереработке. Реакция каталитического крекинга: катализаторы, технологическое оформление и механизм процесса.
53. Каталитические процессы в нефтепереработке. Реакция изомеризации линейных алканов: катализаторы, технологическое оформление и механизм процесса.
54. Экологический катализ. Каталитическая нейтрализация выхлопных газов автотранспорта. Реакции и катализаторы. Окисление СО и механизм реакции на Pt и оксидном катализаторах. Окисление углеводов.
55. Окисление пропилена в акролеин. Катализаторы и механизм процесса. Функции различных компонентов катализатора на примере.
56. Промышленное применение ферментов.
57. Основные термодинамические функции. Изобарно-изотермический потенциал. Изохорно-изотермический потенциал. Внутренняя энергия. Свободная энергия Гиббса. Свободная энергия Гельмгольца.
58. Первое начало термодинамики и его следствия. Работа, производимая системой. Открытые и закрытые системы. Второе начало термодинамики. Энтальпия и методы ее расчета и определения. Энтропия и методы ее расчета и определения. Третье начало термодинамики.
59. Понятие термодинамической модели. Термодинамическое равновесие. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Влияние температуры на константу равновесия. Химический потенциал. Уравнение Вант-Гоффа.
60. Равновесия фазовые и химические. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье-Брауна. Способы выражения состава гомогенных и гетерогенных систем.
61. Основы термохимии и калориметрии. Температура в равновесной термодинамике. Закон Гесса. Формула Кирхгофа.
62. P-V-T - свойства газов и жидкостей. Общие положения. Правила смешения для смесей жидкостей. Фугитивность чистой жидкости. Парциальные мольные свойства гомогенных и гетерогенных систем. Классификация растворов. Коэффициенты активности. Уравнение Гиббса-Дюгема и его интегрирование.
63. Классификация межчастичных взаимодействий. Силы отталкивания. Дипольные и дисперсионные составляющие сил притяжения. Специфические взаимодействия, водородные связи. Термодинамика межчастичных взаимодействий. Методы расчета вкладов межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции жидкостей и растворов по данным о равновесии жидкость-пар.
64. Теория диэлектрической проницаемости жидкостей и растворов. Соотношения макроскопической электростатики, поляризация, линейные и нелинейные восприимчивости, статическая диэлектрическая проницаемость. Электрооптические свойства молекул - дипольный момент, тензор поляризуемости. Ориентационная и деформационная составляющие

поляризации. Теория Дебая диэлектрической проницаемости газов, жидкостей и растворов. Теория Онзагера, теория Кирквуда-Фрелиха.

65. Дипольный момент молекулы. Геометрия молекул. Определение дипольного момента и геометрических параметров молекул из микроволновых спектров.

66. Современные возможности квантовой химии. Свойства молекул и реакций, которые можно рассчитать квантовохимическими методами. Методы и программы.

Вопросы для самостоятельного изучения дисциплин:

1. Химический потенциал компонента ( $\mu$ ):

- 1) равен нулю при достижении химического равновесия;
- 2) постоянен при постоянной температуре;
- 3) является парциальной мольной энтальпией;
- 4) равенство химических потенциалов для каждого компонента во всех фазах - достаточное условие фазового равновесия;
- 5) равенство химических потенциалов для каждого компонента во всех фазах (если компонент присутствует в фазе) - необходимое условие фазового равновесия.

2. Константа равновесия  $K$  газовой химической реакции:

- 1) с температурой растет;
- 2) с температурой падает;
- 3) является константой только для идеальных газов, а для реальных газов должна быть заменена константой  $K_f$ , выраженной через фугитивности;
- 4) не зависит от общего давления в системе (при постоянной температуре); 5) в состоянии равновесия достигает минимального значения.

3. Стандартная энергия Гиббса химической реакции  $\Delta G^0$ :

- 1) равна изменению энергии Гиббса при переходе от реагентов в стандартном состоянии к продуктам в стандартном состоянии;
- 2) определяется только при стандартных температурах 0 К и 298 К;
- 3) достигает минимума при постоянной температуре и давлении;
- 4) меньше нуля для большинства реакций;
- 5) равна изменению энергии Гиббса в реакции, когда равновесие достигнуто.

4. Термодинамическая активность компонента в двухкомпонентной системе: 1) стремится к 0,5 при мольной доле компонента, стремящейся к 0,5;

- 2) зависит от температуры при неизменном составе системы;
- 3) является производной энергии Гиббса системы по числу молей;
- 4) для неидеальных растворов - всегда меньше мольной доли компонента;
- 5) если две фазы находятся в равновесии - активность компонента в обеих фазах одинакова.

5. Энтальпия химической реакции:

- 1) стремится к нулю при температуре, стремящейся к нулю;
- 2) растет с увеличением температуры;
- 3) если реакция проходит при постоянном давлении - равна теплоте реакции; 4) минимальна, если реакция проходит при постоянном давлении и энтропии;
- 5) равна  $\Delta U + nRT$ .

6. Уравнение  $\delta Q + \delta A = dU$ :

- 1) это - второй закон термодинамики;
- 2) это первый закон термодинамики в наиболее общем виде;
- 3)  $\delta Q$ ,  $\delta A$ ,  $dU$  - полные дифференциалы;
- 4) сумма  $\delta Q + \delta A$  - полный дифференциал;
- 5) в закрытой системе  $U$  есть функция только двух (любых двух из трех) переменных: температуры, давления, объема.

7. Уравнения состояния:

- 1) уравнение в-д-В предсказывает линейную зависимость давления от температуры при  $V = \text{const}$ ;
- 2) любое уравнение состояния для газа можно перевести в приведенную форму;
- 3) для твердых тел объем не зависит от давления при  $T = \text{const}$ ;
- 4) выше критической изотермы фаза жидкости не существует;

5) у жидкостей и газов  $(dp/dV)_T > 0$ .

8. Теплоемкость:

- 1) равна теплоте, которую необходимо ввести в систему для увеличения температуры на градус;
- 2) теплоемкость системы больше нуля;
- 3) теплоемкость  $c_p$  системы больше нуля;
- 4) теплоемкость  $c_v$  зависит от температуры, но не зависит от объема;
- 5) теплоемкости твердых тел не зависят от температуры.

9. Энтальпия образования:

- 1) с ростом температуры энтальпии образования растут по абсолютной величине;
- 2) зависимость энтальпии образования  $A$  от температуры определяется теплоемкостью  $c_p$  вещества  $A$ ;
- 3) энтальпия образования меньше нуля;
- 4) энтальпия образования  $P$  (белый, тв.) равна нулю при всех температурах;
- 5) энтальпии образования зависят от давления.

10. Уравнение  $d \ln p / dT = \Delta H / RT^2$ :

- 1) называется уравнением Менделеева-Клапейрона;
- 2) есть частный случай уравнения Гиббса-Дюгема;
- 3) справедливо только для идеальных газов;
- 4)  $\Delta H$  - стандартная энтальпия испарения или сублимации;
- 5)  $p$  обязательно должно быть в барах.

11. Уравнение  $\sum p_i d\mu_i = 0$ :

- 1) неверно без дополнительных оговорок;
- 2) есть следствие третьего закона термодинамики;
- 3) справедливо только при фазовом равновесии;
- 4) позволяет рассчитывать зависимость химических потенциалов от давления;
- 5) верно только для жидких растворов.

12. Второй закон термодинамики формулируется так:

1. энтропия системы возрастает в самопроизвольных процессах;
2. энтропия системы уменьшается в самопроизвольных процессах ;
3. в системе при постоянных температуре и давлении в самопроизвольных процессах энергия Гиббса уменьшается;
4. энтропия вселенной постоянна;
5. в закрытой системе при постоянных давлении, энтропии и отсутствии любых других видов работы, кроме механической, энтальпия стремится к минимуму.

13. Условие химического равновесия формулируется так:

- 1) химические потенциалы продуктов и реагентов равны;
- 2) в системе при постоянном давлении и температуре  $\sum \nu_i d\mu_i = 0$ ;
- 3) в системе при постоянном объеме, температуре и отсутствии других видов работы, кроме механической  $\sum \nu_i d\mu_i = 0$ ;
- 4) для реакции, происходящей в одной фазе,  $\sum \nu_i d\mu_i = 0$ ;
- 5)  $\sum \nu_i d\mu_i = 0$ .

14. Правило фаз:

- 1) при его выводе используется уравнение Клаузиуса-Клапейрона;
- 2) описывает движение многокомпонентной системы к равновесию;
- 3) показывает, что в пятикомпонентной системе максимальное число фаз в равновесии при постоянном давлении - 7;
- 4) показывает, что в трехкомпонентной системе максимальное число фаз в равновесии - 4;
- 5) утверждает, что  $s = k + 2 - f$ , где  $s$  - число степеней свободы,  $k$  - число компонентов, количество уравнений Гиббса-Дюгема, которые можно записать в системе.

15. Фазовые переходы:

- 1) в точке фазового перехода 1-ого рода нарушаются условия фазового равновесия;
- 2) фазовый переход первого рода происходит при одной температуре, а второго - в интервале температур;



3) при фазовом переходе первого рода происходит скачок энтропии, при переходе второго рода - скачок энтальпии;

4) при фазовом переходе первого рода энтропии и теплоемкости сосуществующих фаз - различны;

5) при фазовом переходе второго рода энтропии и теплоемкости сосуществующих фаз - одинаковы.

16. Третий закон термодинамики формулируется так:

1) энтропии образования всех химических соединений при абсолютном нуле и атмосферном давлении равны;

2) энтропии всех химических реакций и фазовых превращений при абсолютном нуле равны нулю;

3) энергии Гиббса образования всех химических соединений стремятся к нулю при  $T$ , стремящейся к нулю;

4) энтальпии всех простых веществ одинаковы при нулевой температуре по Кельвину;

5) теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме равны друг другу и меньше нуля при нулевой температуре по Кельвину.

17. Растворы:

1) энергия Гиббса образования раствора может быть больше и меньше нуля при различных температурах и составах;

2) энтальпия образования раствора может быть меньше и больше нуля при различных температурах и составах;

3) избыточная энергия Гиббса образования раствора должна быть меньше нуля.

4) парциальная энергия Гиббса раствора всегда больше средне-мольной энергии Гиббса раствора;

5) в расслоившейся системе активности компонентов в сосуществующих фазах равны.

18. Осмос:

1) при осмотическом равновесии химические потенциалы компонентов в различных фазах не равны;

2) осмотическое давление падает с температурой;

3) уравнение Вант-Гоффа применимо только для идеальных растворов;

4) осмотическое давление возникает только при равновесии идеального раствора с чистым растворителем;

5) уравнение Вант-Гоффа является аналогом уравнения Клаузиуса - Клапейрона для осмотического давления.

19. Энергия Гиббса системы:

1) уменьшается в любом самопроизвольном процессе;

2) парциальная мольная энергия Гиббса - это химический потенциал;

3) равна  $\sum \mu_i$  при  $T, p = \text{const}$ ;

4) равна  $\sum \mu_i$ , если в системе отсутствуют любые виды работы, кроме механической;

5) стандартная энергия Гиббса процесса - это изменение энергии Гиббса в процессе, происходящем при постоянном стандартном давлении.

20. Уравнения состояния:

1) связывают изменения  $p, V, T$ ;

2) выводятся из первого закона термодинамики;

3) выводятся из первого и второго законов термодинамики;

4) уравнение Клаузиуса-Клапейрона - пример уравнения состояния;

5) уравнение Менделеева-Клапейрона - пример уравнения состояния для газов.

21. Ансамбли:

1) минимальная размерность  $\mu$ -пространства - 3;

2) координаты системы в  $\Gamma$ -пространстве - это геометрические координаты всех ее частиц;

3) плотность вероятности в  $\Gamma$ -пространстве есть функция только энергии системы, а энергия системы зависит от координат системы в  $\Gamma$ -пространстве; 4) микросостояния с одинаковой энтропией равнодоступны;

5) сумма по состояниям системы всегда связана с молекулярной суммой по состояниям формулой  $\ln Z = N \ln Q - \ln N!$

22. Микросостояния и макросостояния:

- 1) микросостояние в статистике Больцмана задается температурой и объемом системы;
- 2) микросостояние в статистике Больцмана задается количеством частиц на каждом энергетическом уровне;
- 3) вырожденность уровня определяется его энергией;
- 4) при заданных условиях макросостояние с максимальным числом микросостояний является равновесным;
- 5) распределение Ферми отличается от распределения Больцмана вырожденностью энергетических уровней.

23. Расчет т/д функций:

- 1) при расчете термодинамических функций следует помнить, что колебательная и вращательная температуры всегда больше поступательной и электронной;
- 2) колебательная сумма по состояниям зависит от температуры, частот колебаний и колебательных квантовых чисел молекулы;
- 3) стандартная вращательная сумма по состояниям  $Q$  не отличается от нестандартной;
- 4) для расчета константы равновесия химической реакции для реагентов и продуктов реакции достаточно знать массы, вырожденности основного электронного уровня, вращательную и колебательную температуру;
- 5) энтропия системы не зависит от вырожденности основного электронного уровня, а теплоемкость - зависит.

24. Сумма по состояниям:

- 1) формальная величина, имеющая размерность энергии;
- 2) для идеального газа нужно использовать молекулярную сумму по состояниям, а для реального газа – сумму по состояниям системы;
- 3) абсолютную энтропию системы можно вычислить, зная сумму по состояниям и зависимость суммы по состояниям от объема;
- 4) сумма по состояниям системы достигает максимума в состоянии равновесия;
- 5) для расчета сумм по состояниям необходимо знать вырожденности уровней.

## **ПРОМЕЖУТОЧНАЯ АТТЕСТАЦИЯ – КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН**

В билет кандидатского экзамена включается 2 экзаменационных вопроса из программы дисциплин, относящимся к специальности 02.00.04 Физическая химия.

### **1. Строение вещества**

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

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 Шрёдингера 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.

Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.

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.

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,  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали.  $\pi$ -Электронное приближение.

Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

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.

5. *Межмолекулярные взаимодействия.* Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

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.

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 усреднённая 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.).

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**

### ***Основные понятия и законы термодинамики***

1. 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.

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. Формула Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

3. *Второй закон термодинамики.* Энтропия и её 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.

4. *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 её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

### ***Элементы статистической термодинамики***

5. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и  $\mu$ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её 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.

Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоёмкости 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.

### ***Элементы термодинамики необратимых процессов***

6. 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 Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

Термодиффузия и её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энскога.

### ***Растворы. Фазовые равновесия***

7. *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.

8. *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.

### ***Адсорбция и поверхностные явления***

9. *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 Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Хроматография, различные её типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).

10. *Поверхность раздела фаз.* Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.

Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха).

### ***Электрохимические процессы***

11. 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, её 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

#### *Химическая кинетика*

1. *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.

2. *Феноменологическая кинетика* сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина. 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.

3. *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).

4. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.

5. *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.

6. *Различные типы химических реакций.* Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

7. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.

Электрокаплярные явления, уравнение Липпмана.

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

Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

8. *Классификация каталитических реакций* и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

9. *Гомогенный катализ*. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брэнстеда. 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.

10. *Ферментативный катализ*. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

11. *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.

Кандидатский экзамен проводится по билетам, каждый из которых включает теоретические вопросы и вопросы, относящиеся к научно-квалификационной работе (диссертации).

Вся рекомендуемая литература по дисциплинам, относящимся к специальности 02.00.04 Физическая химия, приведена в рабочих программах дисциплин.

### Критерии оценки

«Отлично»	Ставится аспиранту, овладевшему элементами компетенций «знать, уметь и владеть», проявившему полное знание программного материала по дисциплине, освоившему основную и дополнительную литературу, овладевшему способностями в понимании, изложении и практическом применении усвоенных знаний.
«Хорошо»	Ставится аспиранту, овладевшему элементами компетенций «знать, уметь», проявившему полное знание программного материала по дисциплине, освоившему основную литературу, обнаружившему характер знаний и умений и способному к их самостоятельному применению в ходе последующего обучения и практической деятельности.
«Удовлетворительно»	Ставится аспиранту, овладевшему элементами компетенций «знать», т.е. проявившему знания основного программного материала по дисциплине в объеме, необходимом для последующего обучения и практической деятельности, знакомому с основной рекомендованной литературой, допустившему неточности в ответе на экзамене, но в основном обладавшему необходимыми знаниями для их устранения при корректировке со стороны экзаменатора.
«Неудовлетворительно»	Ставится аспиранту, не овладевшему ни одним из элементов компетенций, т.е. обнаружившему существенные пробелы в знании основного программного материала по дисциплине, допустившему ошибки при применении теоретических знаний, которые не позволяют приступить к практической деятельности без

дополнительной подготовки по дисциплине.

Методические материалы разработал:

Зав.лаб.  
д.х.н., проф.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Алиханян', with a horizontal line extending to the right.

А.С.Алиханян