

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

(ИОНХ РАН)

чл.-корр.РАН



ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

**(для осуществления приема на обучение
по образовательным программам высшего образования –
программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в
аспирантуре)**

1.4.4. Физическая химия

Москва 2022 г.

I. ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ

Настоящая программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.4. *Физическая химия (химические науки)* предназначена для осуществления приема на обучение по образовательным программам высшего образования - программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре и содержит основные темы и вопросы к экзамену, список основной и дополнительной литературы и критерии оценивания.

II. ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ И ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

ВВЕДЕНИЕ

Краткий исторический обзор развития физической химии от Ломоносова до наших дней. Основные этапы. Периодический закон Менделеева. Развитие теории строения Бутлерова. Учение о растворах. Химическая термодинамика. Кинетика и катализ. Современный этап развития физической химии. Строение вещества на основе квантовой механики. Методы физической химии: термодинамический, статистический, квантово-механический.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Кванты света и волны света. Уравнение Эйнштейна. Эффект Комптона. Опыты Франка и Герца. Энергетические уровни электронов в атомах. Уравнение Бора для спектров. Дифракция электронов. Соотношение Де Бройля. Волновая природа электрона. Квантование энергии электрона в «потенциальном ящике». Соотношение неопределенности Гейзенберга. Атомное ядро. Порядковый номер. Заряд ядра. Масса, физическая и химическая шкала. Правила устойчивости. Ядра с четным и нечетным массовым числом и порядковым номером. Альфа, бета-распад и гамма-излучение. Спектр бета-распада. Нейтрино. Изомерия ядер. Состав ядра из нуклонов. Нейтроны. Позитроны. Искусственная радиоактивность. Энергия ядра. Вывод уравнения Эйнштейна.

Средняя энергия связи малых ядер, средних ядер, тяжелых ядер элементов конца периодической системы. Современное состояние вопроса об элементарных частицах. Мезоны. Гипероны. Античастицы. Взаимная превращаемость частиц. Обмен протон-нейтрон.

Проблема связи в ядре. Зеркальные ядра. Составное ядро. Длительность жизни составного ядра. Ядро как капля. Деление ядер. Энергия активации деления. Быстрые и тепловые нейтроны. Энергия деления. Разветвляющийся процесс деления. Схема процесса в атомном реакторе. Замедлители. Сечение захвата. Мирное использование ядерной энергии. Термоядерные реакции. Энергия солнца и звезд.

СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМА

Атом водорода. Вывод уравнения для Боровских радиусов. Соотношение между потенциальной и кинетической энергиями. Спектральные серии. Квантовые

числа. Главное квантовое число. Магнитное квантовое число. Спины электрона. Запрет Паули.

Квантово-механическое рассмотрение системы Менделеева. Квантовые числа атомов от водорода до меди. Валентность. Возбуждение валентности. Потенциалы ионизации. Сродство к электрону, электроотрицательность. Природа периодичности. Изменение свойств в пределах групп. Переходные элементы. Резкоземельные элементы. Деление групп на подгруппы. Стереохимия молекул и квантовые характеристики атомов.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Теория химического строения (Бутлеров, Купер, Франклед, Лошмидт). Гомеополлярная связь. Перекрытие электронных облаков. Электронное облако связи. Экспериментальное определение вида электронного облака. Насыщаемость химической связи и принцип Паули. Ионная связь и промежуточная полярная связь. Дипольный момент связи. Связь донорно-акцепторная. Оксановое состояние кислорода. Кратные связи. Метод молекулярных орбит. Связывающие и разрыхляющие орбиты. Направление валентности. Гибридизация. Трехцентровые связи. Дельта связи. Три типа связи углерода в соединениях. Заторможенное вращение вокруг С-связи.

Система связей в бензоле. Энергия реакции диспропорционирования циклогексана в бензоле и циклогексане. Сопряжение. Пример мезоинов (сидионы). Неклассические карбониевые ионы. Дативные связи комплексов. Применение теории кристаллического поля к строению комплексных соединений. Молекулярные спектры. Диамагнетизм и парамагнетизм.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Постоянные индуцированные диполи. Ориентационное и деформационное взаимодействия. Зависимость от расстояния. Дисперсионное взаимодействие и его квантовая природа. Силы отталкивания и их природа. Водородная связь в кристаллах. Водородная связь в белках.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кристаллохимия. Идеальное и реальное твердое тело. Типы кристаллических решеток. Плотнейшая гексагональная упаковка. Решетка гранцентрированного куба. Решетка металлов. Решетка алмазов. Степень заполнения пространства в различных решетках. Ионные кристаллы. Координационные числа. Кривая М.Борна. Энергия решетки. Межатомные расстояния в твердых телах.

Радиусы ионов. Типы связей. Ковалентная связь. Металлическая связь. Промежуточные структуры. Молекулярные кристаллы. Слоистые решетки. Строение.

Трехмерные сетки и полимеры. Строение твердых простых веществ и периодическая система. Колебания в твердых телах. Распределение энергии по степеням свободы движения. Закон Больцмана. Понятие о квантовой теории теплоемкости. Вывод уравнения Эйнштейна. Самодиффузия в твердых телах. Атомы и ионы в узлах, междоузлия и дырки. Теплоемкость жидкостей в твердых телах

вблизи температур плавления. Переход твердого тела к жидкости. Плавление. Твердость и текучесть. Понятие о времени релаксации. Реальные кристаллы. Дефекты кристаллической структуры. Нестехиометрические кристаллы. Полупроводники. Проводимость р- и н-типов. Применение системы.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Применение 1-го закона термодинамики в химии.

Закон Гесса. Тепловой эффект при постоянном объеме и при постоянном давлении. Определение теплового эффекта по теплотам образования и по теплотам сгорания. Стандартная энергия. Энергия диссоциации на атомы. Зависимости теплового эффекта реакции от температуры. Разложение теплоемкости в ряд.

Применение 2-го закона термодинамики в химии.

Недостаточность первого закона для суждения о направлениях химических реакций. Обратимые реакции. Статистический смысл второго закона. Химическое равновесие. Химический потенциал. Термодинамический и кинетический вывод закона действующих масс. Ящик Вант-Гоффа Кс и Кр. Закон действия масс для гетерогенных реакций. Распределение между несколькими фазами. Термодинамический критерий химического равновесия. Максимальная работа. Свободная энергия: стандартная свободная энергия. Уравнение.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Зависимость константы равновесия от температуры. Принцип Ле Шателье – Брауна. Расчеты константы равновесия в разных приближениях. Третий закон термодинамики. Расчет абсолютной энтропии по термодинамическим данным. Применение третьего закона к расчету химического равновесия. Проверка и сопоставление с опытом. (Остаточная энергия). Статистический смысл 3-го закона.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Уравнение для давления насыщенного пара над жидкостью и твердым телом. Правило Трутона. Энтропия испарения. Правило фаз Гиббса и его вывод. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния для воды. Двухкомпонентные системы. Холодильные смеси. Криогидратная точка. Сплавы. Эвтектика. Понятие о трехкомпонентных системах. Растворы. Способы выражения концентраций. Понятие о летучести. Закон Генри. Понижение упругости пара над раствором. Идеальные растворы. Закон Рауля. Реальные растворы. Упругость пара и правило Коновалова. Азеотропы. Фракционированная перегонка. Перегонка с водяным паром. Растворимость газов в жидкостях. Взаимная растворимость жидкостей. Критическая точка растворимости. Расслаивание. Смещение частичное и во всех отношениях. Физическая картина этого явления. Кривые смесей с ограниченной растворимостью. Понятие о физико-химическом анализе Курнакова. Кривые состав-свойство. Сингулярные точки. Равновесие кристаллогидратов. Введение понятия об активности. Осмотическое давление и его физический смысл.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Движение ионов в электрическом поле. Скорость и подвижность ионов.

Число переноса. Удельная и эквивалентная электропроводность. Вывод уравнения для эквивалентной электропроводности как функции степени диссоциации и подвижности (уравнение Аррениуса). Влияние растворения на электролитическую диссоциацию.

Подвижность гидроксония и ионов гидроксила. Аномальная электропроводность. Диссоциация слабых электролитов. Энтальпия и энтропия диссоциации. Влияние этих факторов на диссоциацию. Диссоциации сильных электролитов. Понятие о теории Дебая и Хюккеля. Ионная сила. Активность ионов. Расчеты равновесия с учетом активностей. Протонная теория кислот и оснований. Концентрированные растворы. Ионные пары в растворах. Энтальпия и энтропия растворения. Электродвижущие силы (ЭДС). Скачки потенциала на границе металлов. Работа выхода. Механизм возникновения ЭДС в гальванических элементах. Двойной электролитический слой. Термодинамика гальванического элемента. Электродные потенциалы. Обратимые электроды первого и второго рода. Кислородно-водородная цепь. Окислительно-восстановительные цепи. Концентрационные элементы. Топливный элемент.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Уравнение разных порядков. Определение порядка реакции из опытных данных. Применение графического метода для определения порядка реакции. Понятие о стадиях, лимитирующей скорости. Кинетика обратимых реакций. Теория столкновения. Вывод уравнения для числа двойных столкновений. Тройные столкновения. Влияние температуры на скорость химических реакций. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, ее физический смысл. Кривая потенциальной энергии связи. Кривая отталкивания. Энергия активации реакции двух молекул. Предэкспоненциальный член. Порядок его величины в теории столкновений. Метод активированного комплекса в химической кинетике. Предэкспоненциальный член по теории активированного комплекса. Свободная энергия и энтропия активации комплекса.

Цепные реакции. Стационарные цепи. Зарождение, продолжение, обрыв цепей. Эффективная энергия активных цепных реакций на примере пара-орто превращения водорода. Критерии цепных реакций. Механизм неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Теория Семенова. Понятие об энергетических цепях. Температура вспышки. Кинетика в растворах.

КАТАЛИЗ

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Металлокомплексный катализ – примеры реакций и механизмы.

Гетерогенный катализ. Адсорбция и хемосорбция. Уравнение Лангмюра для монослойной адсорбции. Активированная адсорбция. Неоднородность поверхности. Катализаторы. Промоторы и ингибиторы.

III. ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

БИЛЕТ № 1

вступительного экзамена по физической химии

1. Квантовые числа. Главное квантовое число. Магнитное квантовое число. Спины электронов. Запрет Паули.
2. Применение Первого закона термодинамики. Закон Гесса. Тепловой эффект при постоянном объеме и при постоянном давлении.
3. Цепные реакции. Стационарные цепи. Зарождение, продолжение, обрыв цепей, эффективная энергия активных цепных реакций на примере пара-орто превращения водорода. Критерии цепных реакций. Механизм неразветвленных и разветвленных цепных реакций.

IV. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П.Эткинс. Физическая химия, т.1 и т.2, М., Мир, 1980 и др.годы.
2. Учебник по физической химии под редакцией Я.И.Герасимова. М., Химфак МГУ.
3. Учебник физической химии. Жуховицкий, Шварцман.

V. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Уровень знаний поступающих в аспирантуру ИОНХ РАН оценивается по пятибалльной шкале. Вступительное испытание считается пройденным, если абитуриент получил три балла и выше. При отсутствии поступающего на вступительном экзамене в качестве оценки проставляется неявка. Результаты сдачи вступительных экзаменов сообщаются поступающим в день экзамена путем их размещения на сайте и информационном стенде структурного подразделения.

Критерии и показатели оценивания ответа на вступительном экзамене по специальности поступающих в аспирантуру ИОНХ РАН

Вступительный экзамен по специальности в аспирантуру ИОНХ РАН проводится в устной форме по экзаменационным билетам и состоит из 3х вопросов.

Уровень	Балл	Показатели оценивания ответа
Минимальный уровень знаний	1	Отсутствуют ответы на теоретические вопросы.
Низкий уровень знаний	2	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, фрагментарный ответ на заданные теоретические вопросы.
Средний уровень знаний	3	Неполные ответы на заданные теоретические вопросы.

Достаточный уровень знаний	4	Полные ответы заданные теоретические вопросы.
Высокий уровень знаний	5	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом.

VI. АВТОРЫ

1. д.х.н., чл.-корр.РАН В.К. Иванов
2. д.х.н., проф. А.С. Алиханян
3. зав.НОЦ – зав.аспирантурой А.Н. Терехова