Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Факультет наук о материалах

УТВЕРЖДАЮ

И.о. декана факультета наук о материалах,
акад. РАН, профессор

/ *Солнцев К.А.* /

«28» апреля 2022 г.

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

1.4.4 Физическая химия

Шифр и наименование укрупненной группы научных специальностей:

1.4. Химические науки

Наименование отраслей науки, по которым присуждаются ученые степени: химические науки

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол № 01 от 16 марта 2022 г.)

Москва 2022

I. Описание программы:

Настоящая программа охватывает важнейшие разделы физической химии: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе.

II. Основные разделы и вопросы к экзамену:

I. Квантовая химия молекул и строение вещества

1. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое представление электронно-ядерной задачи. Электронное волновое уравнение. Выход за рамки адиабатического приближения.

2. Спиновые состояния многоэлектронных систем. Связь спина и перестановочной симметрии волновых функций. Спин-орбитальное, спин-спиновое и сверхтонкое взаимодействия.

3. Решение электронного уравнения для атомов и молекул. Приближение независимых частиц. Одноэлектронное приближение и пределы его применимости. Электронная корреляция и методы ее учета.

4. Электронная плотность и анализ ее распределения. Теория функционала электронной плотности.

5. Особенности квантовохимического описания возбужденных электронных состояний. Основные представления о методах расчета электронно-возбужденных состояний. Когерентные состояния и волновые пакеты.

6. Основные элементарные процессы, протекающие при взаимодействии электромагнитного излучения с молекулами: поглощение, самопроизвольное и вынужденное испускание, рассеяние и комбинационное рассеяние излучения. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул.

7. Разделение поступательного, вращательного и колебательного видов движения и энергетические спектры отдельных видов движения в молекулах. Взаимодействие различных типов движений.

8. Симметрия в молекулярных задачах. Точечная и перестановочная симметрия волновых функций. Классификация состояний атомов и молекул. Кратность вырождения. Симметрия и

взаимодействие различных типов движений в молекуле. Симметрия состояний и правила отбора для переходов между ними.

9. Электрические и магнитные свойства молекулы. Мультипольные моменты. Поляризуемость и магнитная восприимчивость.

10. Электронные, колебательные и вращательные переходы. Энергетические и временные характеристики внутримолекулярных процессов.

11. Современные физико-химические методы исследований молекулярных систем: спектральные, дифракционные, магнитно-резонансные

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

13. Строение конденсированных фаз. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью.

14. Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Взаимосвязь симметрии и физических свойств твердых тел.

15. Взаимодействие излучения с веществом, изменение структуры и макроскопических свойств материалов (полимерных, наноструктурированных, композитов и пр.) при облучении. Эффективность использования поглощенной энергии для химических превращений. Квантовый и радиационно-химический выход, связь между ними. Обобщенный энергетический выход.

16. Классификация излучательных и безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний. Флуоресценция, фосфоресценция, замедленная флуоресценция и ее виды.

17. Механизм и кинетика фотопроцессов. Сенсибилизационное заселение триплетных уровней; эксиплексы, эксимеры, ион-радикальные пары. Энергетический профиль реакции. Способы управления маршрутом фотореакции

II. Химическая термодинамика

1. Основные понятия и законы термодинамики, их использование при решении задач химии.

2. Термодинамические потенциалы. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

3. Общие и частные условия равновесия; критерии самопроизвольного протекания процессов. Использование общих или частных условий равновесия при расчете фазовой диаграммы одно- и двухкомпонентной системы. Фазовые переходы.

4. Химический потенциал компонента для различных типов растворов (идеальных, реальных, газовых и конденсированных). Способы экспериментального определения относительного химического потенциала реального конденсированного раствора. Расчет химического потенциала газа методами статистической термодинамики.

5. Термодинамические модели реальных растворов. Основные требования к термодинамическим моделям. Симметричная и асимметричная система сравнения в термодинамике растворов.

6. Особенности термодинамического описания растворов электролитов. Теоретические модели растворов электролитов.

7. Описание растворов с помощью уравнений состояния. Вириальное уравнение состояния в феноменологической и статистической термодинамике. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.

8. Общие и частные условия химических равновесий. Химическая переменная. Константа равновесия, расчёт с использованием справочных данных и методами статистической термодинамики (для газофазных процессов). Зависимость константы равновесия от термодинамических переменных. Влияние растворителя на выход целевого продукта.

9. Поверхность раздела фаз. Адсорбция, общие понятия. Структура поверхности и пористость адсорбента. Моделирование адсорбционных равновесий (мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция). Типы изотерм адсорбции. Определение емкости монослоя и площади поверхности адсорбента. Применимость различных моделей для определения параметров пор адсорбента.

10. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента.

11. Ансамбли Гиббса и функции распределения плотности вероятности как характеристика типа ансамбля. Термодинамические

величины, средние значения и флуктуации. Использование ансамблей для расчета термодинамических свойств различных систем.

12. Общие представления теории устойчивости термодинамических систем. Основные положения термодинамики неравновесных процессов.

III. Кинетика химических реакций

Феноменологическая и макро- кинетика.

1. Основной закон химической кинетики в случае простых (элементарных), сложных реакций и реакций на границе раздела фаз. Зависимость константы скорости от температуры. Реакции простых порядков: кинетическое уравнение, его анализ и особенности кинетических кривых.

2. Анализ сложных кинетических схем. Приближения и условия их применимости. Выделение кинетически независимых стадий. Использование экспериментальных кинетических данных для установления и подтверждения механизма реакции. Кинетическая эквивалентность механизмов, способы разделения кинетически эквивалентных моделей.

3. Применение методов химической кинетики для описания различных механизмов: цепные, колебательные, сопряженные, фотохимические реакции. Корреляционные соотношения в химической кинетике. Зависимость от природы растворителя, типа заместителя и др.

4. Макрокинетика и экспериментальные подходы в химической кинетике. Химические реакторы и их особенности. Сравнение эффективности проточных реакторов. Использование кинетического уравнения для изменения селективности процесса и выбора реактора.

5. Влияние диффузии на кинетику химических реакций. Внешняя диффузия. Внутренняя диффузия для гетерогенно-каталитических реакций. Зависимость наблюдаемой константы скорости от температуры. Способы перевода реакции в кинетическую область.

Теории химической кинетики

6. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

7. Динамика молекулярных реакций. Общая теория активных столкновений, сечение и константа скорости химических реакций.

8. Статистические подходы для оценки констант скоростей химических реакций на основе рассмотрения свойств системы методами квантовой химии, теории строения молекул и статистической

термодинамики. Поверхность потенциальной энергии и путь реакции. Квантовые эффекты.

9. Статистические подходы для оценки констант скоростей химических реакций в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

10. Представление о современных экспериментальных методах исследования динамики молекулярных систем.

Катализ

11. *Общие принципы катализа.* Общие закономерности каталитических реакций. Влияние катализатора на термодинамические и кинетические характеристики реакции. Энергия активации каталитической реакции. Способы описания активности катализатора (УКА, TOF и др.). Типы катализа, их отличительные характеристики и особенности активации молекул.

12. *Гомогенный катализ*. Гомогенный катализ в газовой и жидкой фазе. Кинетические закономерности различных типов кислотно-основного катализа. Суперкислоты, твердые кислотные катализаторы и сравнение их действия с гомогенным механизмом. Примеры практически значимых гомогенно-каталитических реакций.

13. *Гетерогенный катализ*. Основные компоненты гетерогенного катализатора и их функции. Активность гетерогенного катализатора. Теории гетерогенного катализа, активация молекул на поверхности металлических и оксидных катализаторов. Явление структурной чувствительности гетерогенно-каталитических реакций, катализ в присутствии наночастиц.

14. Кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда для описания скорости гетерогенно-каталитических реакций. Современные подходы к выявлению механизмов гетерогенно-каталитических реакций. Кинетическая модель Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Уотсона.

Критерии оценивания

Критерии и показатели оценивания ответа на экзамене			
Не-удовлетворительно	**Удовлетворительно**	**Хорошо**	**Отлично**
2 балла	**3 балла**	**4 балла**	**5 баллов**
Фрагментарные знания актуальных проблем и	Неполные знания актуальных проблем и тенденций в	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы	Сформированные и систематические знания актуальных

тенденций в развитии современной физической химии	развитии современной физической химии	знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной физической химии	проблем и тенденций в развитии современной физической химии

III. Рекомендуемая основная литература:

Раздел I

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. (2 изд.) Ростов-на-Дону.: Феникс. 1997.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш. шк. 1987.
3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высш. шк. 1989.
4. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ. 1991.
5. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ. 2001.
6. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г., Методы линейной алгебры в физической химии, М., Изд-во МГУ, 1976.

Раздел 2:

1. Еремин В.В., с соавт. Основы физической химии. Т.1 Теория. Издательство: Лаборатория знаний, 2021
2. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. Т.1. Равновесная термодинамика М.: Мир, 2007 496 с.
3. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982. 455 с
4. Ягодовский В.Д., Статистическая термодинамика в физической химии, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 495 с.
5. Пригожин И., Кондепуди Д., Современная термодинамика, М., Мир, 2002.

Раздел 3:

1. Романовский Б.В. Основы химической кинетики, М.: Экзамен, 2006.
2. Чоркендорф И., Наймонтсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика, (пер с англ.), М., Интеллект, 2010.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. 4-е издание, переработанное и дополненное. М.: Высшая школа, 1984, 463 стр.
4. Романовский Б.В. Основы катализа, М.: Бином, 2013.

5. Шмид Р., Сапунов В.М. Неформальная кинетика. В поисках путей химических. М. Мир. 1985. 264 с.

IV. Дополнительная литература:

Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир. 1985.
Демтрёдер В. Современная лазерная спектроскопия. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2014.
Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир. 1983.
Ландсберг П. Задачи по термодинамике и статистической физике. М.: Мир, 1974.
Воронин Г.Ф.. Химическая термодинамика. 1984
Крылов О.В., Гетерогенный катализ, М., Академкнига, 2004.
Боресков Г.К. Гетерогенный катализ, М., Наука, 1988.
Шмид Р., Сапунов В.М. Неформальная кинетика. В поисках путей химических. М. Мир. 1985. 264 с.
Еремин Е.Н., Основы химической кинетики, М., Высшая школа, 1976.
Мелвин-Хьюз Е., Равновесия и кинетика реакций в растворах, М., Химия, 1975.
Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И., Кинетика химических реакций, М., Изд-во МГУ, 1995.
Панченков Г.М., Лебедев В.П., Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1985.
Уманский С.Я.. Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009.

V. Авторы временной программы:

1. Боченкова А.В., доцент каф. физ. химии.
2. Голубина Е.В., доцент каф. физ. химии
3. Коваленко Н.А., доцент каф. физ. химии
4. Лысенко К.А., профессор каф. физ. химии
5. Пазюк Е.А. профессор каф. физ. химии
6. Успенская И.А., профессор каф. физ. химии
7. Хренова М.Г., профессор каф. физ. химии
8. Яценко А.В., профессор каф. общей химии