



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
(СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

УТВЕРЖДАЮ
Профессор по научной работе
В.А. Тупик
2022 г.



**ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ –
ПРОГРАММА ПОДГОТОВКИ НАУЧНЫХ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИХ
КАДРОВ В АСПИРАНТУРЕ**

Группа научных специальностей: 1.4. «Химические науки»

1.4.4. «Физическая химия»

Форма обучения: очная

Срок обучения: 4 года

Факультет: ФИБС

Выпускающая кафедра: ФХ

Санкт-Петербург

2022

СТРУКТУРА ДИСЦИПЛИНЫ

Обеспечивающий факультет: ИФИО
Обеспечивающая кафедра: ФХ

Курс	4
Семестр	8

Виды занятий

Лекции
Самостоятельная работа

Вид промежуточной аттестации

Экзамен (семестр)	8
-------------------	---

Разработчик

Альмяшева О. В.

Зав. каф. ФХ

Альмяшева О. В.

Заведующий ОДА

Тумаркин А. В.

АННОТАЦИЯ ДИСЦИПЛИНЫ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Дисциплина направлена на получение аспирантами углубленных знаний о теоретическом и экспериментальном исследовании физической химии, развитии приобретенных навыков исследования путем использования накопленных знаний в анализе и интерпретации получаемых при работе над темой кандидатской диссертации результатов.

SUBJECT SUMMARY "PHYSICAL CHAMISTRY"

Discipline is aimed at obtaining graduate students' in-depth knowledge about the theoretical and experimental research of physical chemistry, the development of acquired research skills by using the accumulated knowledge in the analysis and interpretation of the results obtained when working on the topic of the candidate's thesis.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Цель – формирование и развитие у аспирантов навыков в области общих и специфических особенностей физико-химических процессов превращения веществ, а также знаний и умений в области теоретических основ применения физико-химических методов в материаловедении.

Основные задачи дисциплины:

- углубленное изучение аспирантами физической химии;
- теоретическое и практическое усвоение основных теоретических положений физической химии
- развить навыки исследователя сложных многокомпонентных систем разного уровня;
- сформировать навыки использования языка физической химии для описания развивающихся при выполнении научно-квалификационной работы теоретических положений;

СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Введение

Содержание, цель и значение дисциплины в подготовке аспирантов, ее связь с другими дисциплинами и подготовкой кандидатской диссертации.

1. Строение вещества

1.1. Основы классической теории химического строения

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

1. 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 Шредингера 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. Ее 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.

1.3. 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, σ - и π -орбитали. π -электронное приближение.

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

1.4. 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.

1.5. Межмолекулярные взаимодействия

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

1.6. 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.

1.7. 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 решёток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.

Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Каркасные, слоистые и цепочечные структуры.

Строение твёрдых растворов. Упорядоченные твёрдые 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-усредненная 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.).

1.8. 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

2.1. Основные понятия и законы термодинамики

Основные понятия термодинамики: изолированные, закрытые и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энталпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Энтропия и ее 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.

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 ее использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

2.2. Элементы статистической термодинамики

Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и μ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее 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 «жёсткий 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 решёток. Равновесные и неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

2.3. Элементы термодинамики необратимых процессов

Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссиpации. Потоки и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщённых потоков и сил. Соотношения взаимности Онзагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энского.

2.4. Растворы. Фазовые равновесия

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. Симметричные и несимметричные 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.

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 типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Трёхкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трёхкомпонентных систем.

2.5. Адсорбция и поверхностные явления

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 Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение

Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

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

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).

2.6. Электрохимические процессы

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

3.1. Химическая кинетика

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.

Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина. Кинетика гомогенных катализитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Цепные реакции. Кинетика неразветвлённых и разветвлённых цепных реакций. Кинетические особенности разветвлённых цепных реакций. Предельные явления в разветвлённых цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных катализитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).

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

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. Расчёт 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 расчёте константы скорости.

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

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

Электрокапиллярные 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.

3.2. Катализ

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

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

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

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.

Заключение

Перспективы использования физической химии в процессах конструирования материалов с заданными свойствами.

В случае, если дисциплина реализуется в группах с малой численностью, занятия по отдельным разделам могут проходить в виде установочной лекций, выдачи и объяснения задания по теме, а текущий контроль может проходить в виде представления и защиты аспирантом выполненного задания.

Общие рекомендации по выполнению индивидуальных заданий доступны для аспиранта в печатном или электронном виде (на сайте Университета), либо аспирант может получить рекомендации у преподавателя, отвечающего за дисциплину, в часы консультаций. Задание формулируется с учетом тематики диссертационного исследования аспиранта в рамках изучаемой дисциплины.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Методические рекомендации преподавателям:

Перед началом преподавания дисциплины преподавателю необходимо:

- знать цели и задачи преподавания дисциплины;
- представлять, какие знания, умения и навыки должен приобрести аспирант в процессе изучения данной дисциплины;
- четко понимать, в формировании каких результатов освоения программы аспирантуры участвует дисциплина.

Если учебным планом по дисциплине предусмотрен экзамен, его рекомендуется проводить в форме индивидуальной беседы с аспирантом по вопросам, сформулированным в фондах оценочных средств дисциплины, используя вопросы из различных разделов дисциплины, обеспечив тем самым более полную проверку знаний аспиранта.

В своей деятельности преподаватель должен руководствоваться локальными нормативными актами, регламентирующими образовательную деятельность по образовательным программам подготовки кадров высшей квалификации в университете.

Методические рекомендации по самостоятельной работе аспирантов:

Изучение каждой дисциплины должно сопровождаться самостоятельной работой аспиранта с рекомендованными преподавателями литературными источниками и информационными ресурсами сети Интернет по всем разделам дисциплины.

Ряд вопросов, подлежащих изучению в составе дисциплины, достаточно хорошо проработаны в учебной литературе, представлены в научных трудах, сборниках трудов, статьях, в сети Интернет. Эти вопросы могут быть переданы аспирантам на самостоятельное изучение. Такая работа строится на основе подготовленных преподавателем заданий с перечнем вопросов, на которые обучающийся должен найти ответы в процессе самостоятельного изучения. Самостоятельно могут изучаться как целые темы, так и отдельные вопросы в составе обозначен-

ных преподавателем, но не полностью раскрытых им тем. Для закрепления материала ведется конспектирование, готовятся рефераты, эссе или делаются доклады. Степень освоения самостоятельно изученных материалов обязательно проверяется контрольными мероприятиями с использованием фонда оценочных средств по дисциплине.

Особое место требуется уделить консультированию, как одной из форм обучения и контроля самостоятельной работы. Консультирование предполагает особым образом организованное взаимодействие между преподавателем и аспирантами, при этом предполагается, что консультант либо знает готовое решение, которое он может предписать консультируемому, либо он владеет способами деятельности, которые указывают путь решения проблемы.

Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины

№	Название, библиографическое описание	К-во экз. в библ. (на каф.)
1	Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2010 г.	51
2	Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007.	Нет (2)
3	Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений Монография. Изд-во Ленинградского ун-та, 1960 г. 181 с.	Нет (2)
4	Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.	Нет (2)
5	Люпис К. Химическая термодинамика материалов: Пер. с англ. / Под редакцией Ватолина Н.А., Стомахина А.Я. М.: Металлургия, 1989. 502 с.	2 (2)
6	Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во Моск. ун-та 1987. 192 с.	Нет (3)

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», используемых при освоении дисциплины

№	Электронный адрес
---	-------------------

1	База данных и программный комплекс для термодинамических расчетов ИВТАНТЕРМО
2	Автоматизированная информационно-библиотечная система ИРБИС
3	Интерактивная база данных книг и журналов SpringerLink.
4	Интернет сайты ведущих государственных вузов и научных организаций РФ: МГУ, СПбГУ, РХТУ, НГУ, РАН РФ и др.
5	Интернет сайты зарубежных научных и учебных центров: NBS USA, MTI UK, ChLab Japan, NSRDS и др.
6	Нанометр (нанотехнологическое сообщество) – http://www.nanometer.ru

Информационные технологии (операционные системы, программное обеспечение общего и специализированного назначения, а также информационные справочные системы) и материально-техническая база, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине, соответствуют федеральным государственным требованиям.

Конкретные формы и процедуры текущего контроля знаний и промежуточной аттестации, включая перечень экзаменационных вопросов (Приложение 1), а также методические указания для обучающихся по самостоятельной работе при освоении дисциплин доводятся до сведения обучающихся на первом занятии.

Список экзаменационных вопросов по дисциплине
«Физическая химия»

1. Основные положения классической теории химического строения.
2. Принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.
3. Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.
4. Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов.
5. Вращение молекул. Вращательные уровни энергии.
6. Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение.
7. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда.
8. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Пределы применимости одноэлектронного приближения.
9. Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.
10. Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характеристиках представлений.
11. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул.
12. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии.
13. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. π -Электронное приближение.
14. Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение.
15. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.
16. Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость.
17. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.

18. Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул.
19. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.
20. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дерваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.
21. Структурная классификация конденсированных фаз. Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура.
22. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах.
23. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.
24. Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии.
25. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.
26. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.
27. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы.
28. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.
29. Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов.
30. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.
31. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз.
32. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.
33. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные.
34. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях.
35. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энталпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций.
36. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа.

37. Второй закон термодинамики. Энтропия и её изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.
38. Фундаментальные уравнения Гиббса.
39. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.
40. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.
41. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними.
42. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.
43. Приведенная энергия Гиббса и её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.
44. . Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов.
45. Давление насыщенного пара жидкого растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.
46. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.
47. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления.
48. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.
49. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.
50. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.
51. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода.
52. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
53. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.
54. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.
55. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

56. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента.
57. Локализованная и делокализованная адсорбция.
58. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция.
59. Динамический характер адсорбционного равновесия.
60. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра.
61. Адсорбция из растворов.
62. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.
63. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя.
64. 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.
65. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.
66. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса–Оствальда–Фрейндлиха).
67. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов.
68. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов.
69. Основные положения теории Дебая–Хюкеля. Потенциал ионной атмосферы.
70. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи.
71. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе.
72. Уравнения Нернста и Гиббса–Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи.
73. Понятие электродного потенциала.
74. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

75. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.
76. Основные положения термодинамики неравновесных процессов.
77. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации.
78. Потоки и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил.
79. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.
80. Термодиффузия и её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена –Энского.
81. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции.
82. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.
83. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение.
84. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций.
85. Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций.
86. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Термовой взрыв.
87. Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.
88. Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций.
89. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).
90. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.
91. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул.

92. Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.
93. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости.
94. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.
95. Различные типы химических реакций. Мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.
96. Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.
97. Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы.
98. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.
99. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи–Чапмена–Грэма. Электрокапillaryные явления, уравнение Липпмана.
100. Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.
101. Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.
102. Классификация катализитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.
103. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ.
104. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гамметта.
105. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа.
106. Уравнение Брёнстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций.
107. Специфический и общий основной катализ.
108. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

109. Ферментативный катализ. Адсорбционные и катализитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.
110. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной катализитической реакции.
111. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных катализитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных катализитических реакций.
112. Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.
113. Фотокатализитические процессы.
114. Роль теории кристаллизации фаз в развитии представлений о природе кристаллического состояния вещества.
115. Термодинамические условия зародышеобразования. Критический зародыш.
116. Термодинамика зародышеобразования в условиях пространственных ограничений.
117. Кинетические модели гомогенного зародышеобразования.
118. Кинетические модели гетерогенного зародышеобразования.
119. Метастабильные кластеры. Модели агрегативного зародышеобразования.
120. Фронт кристаллизации. Устойчивое и неустойчивое движение фронта кристаллизации. Дендритные структуры.