

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

«УТВЕРЖДАЮ»

Декан Химического факультета, член-корр. РАН



ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

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

1.4.14. Кинетика и катализ

Программа утверждена
Приказом по факультету
№809-22/104-ОСН от 27 мая 2022 г.

/
Ученым советом факультета
(протокол № 5 от 26 мая 2022 г.)

Москва - 2022

I. ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ

Настоящая программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности *1.4.14 Кинетика и катализ (по химическим наукам)* 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

I. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1. Квантово-химическое описание молекулярных систем. Уравнение Шредингера. Электронное волновое уравнение. Метод молекулярных орбиталей. Атомные и молекулярные орбитали, симметрия молекулярных орбиталей.
2. Адиабатическое приближение. Потенциальные кривые и потенциальные поверхности. Равновесная геометрия молекулы, энергия диссоциации. Методы расчета поверхности потенциальной энергии. Понятие о молекулярной динамике.
3. Строение координационных соединений. Теория кристаллического поля, теория поля лигандов.
4. Взаимодействие молекулы с электромагнитным полем. Переходы, поглощение, испускание, рассеяние излучения. Дипольный момент. Простейшие правила отбора; принцип Франка – Кондона.
5. Понятие электронного и ядерного спина и методы спинового резонанса. Информация о структуре молекул, получаемая методами ЯМР и ЭПР.

II. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1. Основные понятия феноменологической термодинамики. Термодинамические свойства систем. Интенсивные и экстенсивные величины. Функции состояния. Уравнения состояния.
2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия. Теплоемкости. Закон Гесса, уравнение Кирхгоффа. Второй закон термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Неравенство Клаузиуса. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Фундаментальное уравнение Гиббса. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Теорема Нернста, постулат Планка. Стандартные термодинамические функции веществ.
3. Критерии термодинамического равновесия, устойчивость равновесия, фазовые и химические равновесия.

4. Растворы. Парциальные термодинамические величины. Химический потенциал. Летучесть и активность. Закон действующих масс, константа равновесия. Уравнение изотермы химической реакции, зависимость константы равновесия от температуры и давления.
5. Гетерогенные системы. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Химические реакции в гетерогенных системах.
6. Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция. Изотермы адсорбции Гиббса и Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция, изотерма БЭТ. Адсорбционные методы исследования дисперсных систем.
7. Микро- и макросостояния системы. Суммы по состояниям. Расчет констант равновесия методами статистической термодинамики.

III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

1. Основные понятия феноменологической кинетики. Элементарные (простые) и сложные реакции. Молекулярность, скорость элементарной реакции. Кинетический закон действующих масс. Константа скорости.
2. Прямые и обратные задачи в химической кинетике. Различные способы определения скорости химической реакции в закрытых и открытых системах. Кинетическая кривая, кинетическое уравнение. Порядок реакции, методы определения порядка реакции. Кинетические уравнения для простых реакций. Среднее время жизни молекулы, время полупревращения.
3. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, методы ее определения.
4. Сложные химические реакции. Принцип независимости в химической кинетике. Методы решения прямой кинетической задачи для сложных реакций. Обратимые, параллельные, последовательные и автокаталитические реакции. Принцип детального равновесия.
5. Квазистационарное приближение. Метод стационарных концентраций, метод маршрутов. Квазиравновесное приближение. Лимитирующая стадия.
6. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен, константа Михаэлиса, максимальная скорость. Конкурентное и неконкурентное ингибирование.
7. Кинетика гетерогенных каталитических реакции. Уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда. Адсорбционный коэффициент. Влияние процессов переноса.

8. Цепные реакции. Основные стадии. Неразветвленные цепные реакции. Уравнение Боденштейна-Линда. Разветвленные цепные реакции. Пределы воспламенения.
9. Теория активных столкновений. Обмен энергией при неупругих столкновениях. Молекулярное рассеяние. Сечение химических реакций. Модель жестких сфер, уравнение Траутца-Льюиса. Микроскопическая и макроскопическая константы скорости. Метод молекулярных пучков.
10. Теория активированного комплекса. Основное уравнение теории активированного комплекса. Расчет предэкспоненциального множителя и энергии активации по молекулярным параметрам. Свободная энергия, энтальпия и энтропия активации. Стерический фактор.

IV.КАТАЛИЗ

1. Феноменология катализа. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Основные характеристики катализаторов и каталитических процессов: активность, селективность, стабильность, число оборотов (TOF и TON).
2. Кинетический и термодинамический аспекты катализа. Активные центры гетерогенных катализаторов и ферментов. Активаторы, каталитические яды и ингибиторы.
3. Кислотно-основной катализ. Механизм кислотно-основного катализа, общий и специфический кислотный катализ. Бренстедовская и льюисовская кислотности и основности. Уравнение Гамета, функция кислотности Гамета. Катализ суперкислотами.
4. Ферментативный катализ. Структурная организация ферментов. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Конформационные эффекты. Субстратная селективность. Ингибиторы ферментов. Коферменты.
5. Гетерогенный катализ. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Возможные лимитирующие стадии. Внешняя диффузия. Внутренняя диффузия и диффузионное торможение. Кинетика реакций во внутренней диффузионной области. Энергия активации и порядок реакции в кинетической и внутридиффузионной области. Размерность константы скорости.
6. Теории катализа. Теория Баландина. Геометрическое соответствие. Энергетическое соответствие. Теория Кобозева. Активные ансамбли.
7. Основные типы каталитических процессов: крекинг, алкилирование, изомеризация, диспропорционирование, гидрирование, карбонилирование, олигомеризация, полимеризация, окисление,

каталитические синтезы на основе одноуглеродных молекул, синтез метанола, синтез Фишера-Тропша. Механизмы действия катализаторов.

III. РЕФЕРАТ ПО ИЗБРАННОМУ НАПРАВЛЕНИЮ ПОДГОТОВКИ

Реферат по избранному направлению подготовки представляет собой обзор литературы по теме будущего научного исследования и позволяет понять основные задачи и перспективы развития темы будущей диссертационной работы. Реферат включает титульный лист, содержательную часть, выводы и список литературных источников. Объем реферата 10-15 страниц машинописного текста. В отзыве к реферату предполагаемый научный руководитель дает характеристику работы и рекомендуемую оценку, входящую в общий экзаменационный балл.

IV. ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

Вопрос 1. Распределение Максвелла-Больцмана и вычисление средних величин.

Вопрос 2. Кинетика цепных реакций (неразветвленные и разветвленные цепные реакции).

Вопрос 3. Потенциальные поверхности молекул: равновесная геометрия молекулы; энергия диссоциации. Экспериментальное изучение.

Вопрос 4. Содержание реферата по теме диссертационного исследования (с приложением реферата и отзыва на реферат с отметкой предполагаемого научного руководителя).

V. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. ОСНОВНАЯ

- 1) Еремин В.В., Каргов С.А., Успенская И.А. Основы физической химии. Теория. Т.1., М.: Лаборатория знаний, 2021
- 2) Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007
- 3) Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Лаборатория знаний, 2020
- 4) Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006
- 5) Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. 4-е изд. М.: Высшая школа. 1984
- 9) Экспериментальные методы химии высоких энергий / под ред. М.Я. Мельникова. М.: Изд-во МГУ, 2009.
- 10) Денисов Е.Т.. Кинетика гомогенных химических реакций. Москва, Высшая школа, 1988, 391 с.
- 11) Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.. Основы химической кинетики. Москва, Мир, 1983, 528 с.

2. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1) Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов. 2-е изд., М.: УРСС Едиториал, 2003

V. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Уровень знаний поступающих в аспирантуру МГУ оценивается по десятибалльной шкале. Вступительное испытание считается пройденным, если абитуриент получил семь баллов и выше. При отсутствии поступающего на вступительном экзамене в качестве оценки проставляется неявка. Результаты сдачи вступительных экзаменов сообщаются поступающим в течение трех дней со дня экзамена путем их размещения на сайте и информационном стенде структурного подразделения.

Критерии и показатели оценивания ответа на вступительном экзамене по специальности поступающих в аспирантуру Химического факультета МГУ

Вступительный экзамен по специальности в аспирантуру химического факультета проводится в устной форме, по экзаменационным билетам, и состоит из 4х вопросов (3х вопросов по различным разделам программы вступительного экзамена и вопроса по реферату).

	0	Нет ответа ни на один из трех заданных вопросов, либо отказ от ответа.
Минимальный уровень знаний	1	Отсутствуют ответы на три заданных теоретических вопроса, существенные недочеты при изложении темы реферата, выявленные при его экспертной оценке, либо указанные в отзыве.
	2	Отсутствуют ответы на три заданных теоретических вопроса, незначительные недочеты при изложении темы реферата, выявленные при его экспертной оценке, либо указанные в отзыве.
Низкий уровень знаний	3	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, фрагментарный ответ на второй и третий заданные теоретические вопросы, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	4	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, неполный ответ на второй и третий заданные теоретические вопросы, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Средний уровень знаний	5	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, полный ответ на второй или третий заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).

	6	Неполные ответы на три заданных теоретических вопроса, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Достаточный уровень знаний	7	Полные ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные недочеты в ответе на 3-й вопрос и трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	8	Достаточно полные ответы на три заданных теоретических вопроса, незначительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Высокий уровень знаний	9	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом, имеются недочеты при сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	10	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом, грамотное сопоставление и анализ сведений из различных разделов программы, уверенное владение темой реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).

VI. АВТОРЫ

1. д.х.н., проф. Мельников М.Я.
2. д.х.н., в.н.с. Голубева Е.Н.
3. д.х.н., проф. Локтева Е.С.