МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Ухтинский государственный технический университет»
(УГТУ)

УТВЕРЖДАЮ
И. о. проректора
по учебной работе и молодежной
политике
_____ И. И. Лебедев
«13» апреля 2023 г.

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру
по научной специальности
1.4.4. Физическая химия

Одобрено на заседании кафедры
ХХТЭиТБ
протокол от 07.04.2023 № 01

Зав. кафедрой М.А. Засовская

Составители программы:

Канд. хим. наук, доцент М.А. Засовская

Канд. техн. наук И.В. Ивенина

Согласовано
Начальник ОЛАиМООД И. О. Ведерникова

Ухта 2023

ВВЕДЕНИЕ

Экзаменационные требования предполагают знакомство поступающих в аспирантуру с основами физической химии: учением о строении вещества, химической термодинамикой, теорией поверхностных явлений, учением об электрохимических процессах, теорией кинетики химических реакций и учением о катализе

Вступительный экзамен может проводиться дистанционного при условии идентификации поступающих при сдаче ими вступительного экзамена в порядке, установленном Правилами приема, или иным локальным нормативным актом Университета.

Экзаменующийся представляет ответы в письменном виде на три вопроса экзаменационного билета. Продолжительность экзамена составляет 1,5 часа, 0,5 часа на проверку и собеседование. Уровень знаний поступающего оценивается экзаменационной комиссией по 5-ти бальной системе. Для подготовки к экзамену кандидату в аспиранты должен свободно ориентироваться в следующих разделах, в которых представлен перечень вопросов и список литературы, необходимой для подготовки и сдачи экзамена:

Физическая химия

I. 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. Гё 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.

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.

8. *Поверхность конденсированных фаз.* Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

II. Химическая термодинамика

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 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.

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

5. *Микро- и макросостояния химических систем*. Фазовые Г- и р-пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её связь с энтропией. Распределение Максвелла - Больцмана.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоннческое 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 но состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

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.

Термо диффузия и её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена-Энского.

7. *Различные питы 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 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 смещения для идеальных и 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 первою 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.

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).

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 пени. 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.

III. 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. Квазистациоиарное приближение. Метод Боденштейна - Тёмкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса - Ментен.

Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных ценных 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). Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.

4. *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.

5. *Различные типы химических реакций.* Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана-Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и трнмолекулярные 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.

Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Туи - Чапмена - Грэма. Электрокапилярные 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 зашиты от коррозии.

IV Катализ

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

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

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

4. *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.

Рекомендуемая литература

1. Еремин В.В., Борщевский А.Я. Основы общей и физической химии. - М: Интеллект. 2012 г.
2. Чоркепдорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. - М.: Интеллект. 2010 г.
3. Астапенко В.А. Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами. - М.: Интеллект. 2010 г.
4. Чукбар К.В. Лекции по явлениям переноса в плазме. - М.: Интеллект. 2008.
5. Физика твёрдого тела. Лабораторный практикум. В 2 г./ Под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том 1. Методы получения твёрдых тел и исследования их структуры. - М.: Высш. шк., 2001.
6. Физика твердого тела. Лабораторный практикум. В 2 г. / Под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том II. Физические свойства твёрдых тел. - 2-е изд. пспр. М.: Высш. шк.. 2001.
7. Миямото К. Основы физики плазмы и управляемого синтеза. / Перевод с англ, под общей ред. В.Д. Шафранова. - М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007.
8. Рамбиди Н.Г.. Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. - М.:
ФИЗМАТЛИТ, 2009.

9. Астапенко В.А. Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами: Учебное пособие / В. А. Астапенко-Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». 2010.

10. Горшков В.И. Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: БИНОМ. 2006.

11. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. 1, Кн. 2 М.: ИЛ. 1962.

12. Фролов 10 Г. Бели к В.В. Физическая химия: Учеб, для ВУЗов. М.: Химия. 1993.

13. Чеботин В.И. Физическая химия твердого тела. М.: Химия. 1982.

14. Эткинс И. Физическая химия. Ч. 1,4.2. / Пер. с англ. М.: Мир. 1980.

15. Арзамасов Б.Н. Материаловедение: Учеб, для вузов. М.: М1 ГУ, 2005.

16. И.В. Ковтуненко. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высш. шк. 1993.

17. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир. 1971

18.. В.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк. 1973.

19. Шиманский А.Ф. Шубин А.А. Физикохимия твердого тела: Учеб, пособие. Красноярск. 2004.

20. Кудряшов И.В. Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии: Учеб. нос. - 6-е изд. М.: Высш. шк.. 1991.

21. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир. 1980.

22. Оура К. Введение в физику поверхности. М.: Паука. 2006.

23. У майский С.Я.Теория элементарных химических реакций. - М.: Интеллект, 2009 г.

24. Щеголев И.Ф.Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. - М.: Интеллект, 2008 г.

25. Мышкин II.К.. Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты. - М.: Интеллект. 2008 г.

26. Пергамент М.И. Методы исследований в экспериментальной физике. - М.: Интеллект. 2010 г.

27. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. - М.: ФИЗМАТЛИТ,2010.

28. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия: Учеб. Для вузов М.: Химия. 2000

29. Стромберг А.Г. Ссмченко Д.И. Физическая химия: Учеб. Для хим. Спец. Вузов. - 3-е изд. М.: Высш. Шк., 1999.

30. Хейванг В., ред. Аморфные и поликристаллические полупроводники / Пер. с нем. М.: Мир. 1987.

31. Джоуиопулос Дж. Физика гидрогенизироваиного аморфного кремния: Вып. 1. Структура, приготовление и приборы / Пер. с англ. М.: Мир. 1987.

32. Джоуиопулос Дж. Физика гидрогенизироваиного аморфного кремния: Вып. 2. Электронные и колебательные свойства / Пер. с англ. М.: Мир, 1988.

33. Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. 1997.
34. Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников / Пер. с англ. М.: Мир. 1991.
35. Петин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир: АСТ. 2003.
36. Смит Р. Полупроводники М. Мир 1982.
37. Изотопы (под реакцией В.Ю.Баранова). М. 2000 г.
38. Горшков В. И. Основы физической химии : учебник. — 7-е изд., электрон. / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. - Москва : Лаборатория знаний, 2021. - 410 с.
39. Зарубин, Д. П. Физическая химия : учебное пособие / Д.П. Зарубин. — Москва : ИНФРА-М, 2022. — 474 с. + Доп. материалы [Электронный ресурс]. — (Высшее образование: Бакалавриат). — DOI 10.12737/20894. - ISBN 978-5-16-010067-8.
40. *Черепанов, В. А.* Химическая кинетика : учебное пособие для вузов / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 130 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-10878-1

Программа составлена в соответствии с паспортом профиля, соответствующему научной специальности 1.4.4 Физическая химия

Зав. кафедрой ХХТЭиТБ
доцент, канд. хим. наук М.А. Засовская

Составители программы:
Канд. хим. наук, доцент М.А. Засовская

Канд. техн. наук И.В. Ивенина