МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кемеровский государственный университет»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научно-
инновационной работе
_____ Е.А. Жидкова

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

для поступающих на обучение по программам подготовки научных
и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Группа научных специальностей
1.4. Химические науки

Научная специальность
1.4.4. Физическая химия

Форма обучения
очная

Кемерово, 2026

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН
ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Сертификат: 00AAEDD5461FD53813B964A5488C8CD20B
Владелец: Просеков Александр Юрьевич
Действителен: с 18.06.2025 до 11.09.2026

1. Общие положения

Программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности «Физическая химия» предназначена для проверки знаний будущих аспирантов в качестве руководящего учебно-методического документа для целенаправленной подготовки к сдаче вступительного экзамена.

Вступительный экзамен представляет собой форму оценки степени подготовленности соискателя на поступление в аспирантуру к проведению научных исследований по конкретной научной специальности и отрасли науки.

Вступительный экзамен сдаётся в соответствии с научной специальностью и отраслью науки, предусмотренными номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, утверждаемой Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (далее соответственно - научная специальность, номенклатура), по которым осуществляется подготовка (подготовлена) диссертации.

Вступительный экзамен проводится по билетам.

Экзаменационный билет содержит 3 теоретических вопроса.

Решение экзаменационных комиссий оформляется протоколом, в котором указываются шифр и наименование научной специальности и отрасли науки, по которым сдан экзамен; оценка уровня знаний; фамилия, имя, отчество (последнее - при наличии), ученая степень каждого члена экзаменационной комиссии. Уровень знаний соискателя ученой степени оценивается на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». Протоколы заседаний экзаменационных комиссий после утверждения ректором (курирующим проректором) хранятся по месту сдачи вступительного экзамена.

2. Содержание программы

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, химическая кинетика, физическая химия на основе паспорта научной специальности 1.4.4. «Физическая химия». Представляемая программа состоит из введения и трех разделов: химическая термодинамика; строение вещества; химическая кинетика. Цель программы — сформировать у лиц, способных и желающих приобрести высшую квалификацию в области физической химии, запас знаний, достаточный для квалифицированной разработки фундаментальных теоретических исследований и получения новых данных в процессе практической работы над теми или иными проблемами современной физической химии. Программа ориентирована на уровень подготовки, соответствующий усвоению обще образовательной программы по направлению подготовки 04.04.01 Химия классического университета, и в этом плане следует традициям преподавания всего комплекса естественнонаучных дисциплин.

Введение.

Предмет физической химии, ее разделы.

Химическая термодинамика

Термодинамическая система. Основные понятия и определения. Изолированная, открытая и закрытая системы. Процесс и состояние. Функция состояния. Уравнение состояния. Интенсивные и экстенсивные свойства. Работа в равновесных и неравновесных процессах. Энтальпия и внутренняя энергия. Первое начало термодинамики. Свойства полного дифференциала и функции состояния. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа, его вывод. Второе начало термодинамики. Обобщенное уравнение первого и второго начала термодинамики. Энтропия и ее вычисление для равновесных процессов. Энтропия смешения идеальных газов. Статистический смысл энтропии. Уравнение Больцмана. Третье начало термодинамики. Постулат Планка. Тепловая теорема Нернста. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнение Гиббса–Дюгема. Уравнение Гиббса–Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Химический потенциал. Химическая переменная. Уравнение изотермы Вант-Гоффа. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций по термодинамическим данным. Расчет констант равновесия химических реакций. Метод Темкина –Шварцмана. Расчет констант равновесия химических реакций. Использование уравнений изобары и изохоры. Зависимость константы химической реакции от температуры. Уравнение изобары (изохоры) химической реакции его вывод.

Строение вещества

Элементарные частицы, образующие атомное ядро и атом. Основные характеристики атомного ядра. Элементы. Нуклиды и изотопы. Атомная единица массы и число Авогадро. Дефект массы. Радиоактивный распад. Ядерные реакции. Меченые атомы.

Атом водорода и водородоподобные частицы. Волновая функция и состояние электрона в атоме. Вероятность, плотность вероятности, радиальная функция распределения. Атомные орбитали. Квантовые числа и их физический смысл.

Многоэлектронные атомы. Принцип Паули. Электронные конфигурации атомов и периодическая система элементов. Правило Хунда. Потенциал ионизации. Сродство к электрону.

Химическая связь в молекулярном ионе водорода. Молекулярные орбитали. Длина связи. Энергия связи. Двухатомные частицы: ионы и молекулы, состоящие из элементов I- и II-го периодов. σ- и π- связи. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей. Правила заполнения молекулярных орбиталей электронами. Кратность (порядок) связи.

Двухэлектронные связи в многоатомных молекулах. Геометрическое строение молекул с точки зрения гибридизации и метода отталкивания валентных электронных пар.

Многоцентровые молекулярные орбитали. Электронодефицитные частицы. Сопряженные кратные связи. Теория кристаллического поля. Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Теория поля лигандов. Комплексные соединения.

Диполь. Дипольный момент связи. Электроотрицательность атомов. Факторы, влияющие на дипольный момент молекулы. Поляризуемость молекул. Поляризация вещества. Диэлектрическая постоянная. Магнитный момент частиц. Парамагнетизм и диамагнетизм.

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов. Модели молекул. Водородная связь. Взаимодействие ионов.

Газы, жидкости, твердые тела, кристаллы. Пространственная решетка. Простейшие ионные, атомные и металлические решетки (решетка хлористого натрия, алмаза, кубические, гранецентрированные и плотноупакованные решетки). Рентгеноструктурный анализ, уравнение Вульфа-Брэгга. Дефекты в реальных кристаллах. Электронная структура кристаллов. Модель свободных электронов в металлах. Зонная теория твердых тел. Металлическая проводимость. Изоляторы и полупроводники. Уровень Ферми. Электронная и дырочная проводимость.

Электромагнитное излучение и вещество. Физическая сущность и информативность методов: электронной спектроскопии, колебательной и вращательной спектроскопии. Магнитной радиоспектроскопии. Электронный парамагнитный резонанс и свободные радикалы. Ядерный магнитный резонанс: химический сдвиг и расщепление сигналов.

Химическая кинетика

Механизм химической реакции. Скорость химической реакции. Простые реакции. Закон действующих масс. Порядок реакции. Константа скорости химической реакции. Уравнение Аррениуса. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации. Кинетические уравнения и кинетические кривые для реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков. Сложные реакции: обратимые, параллельные и последовательные. Метод стационарных концентраций и квазиравновесное приближение. Лимитирующая стадия.

Кинетическое описание реакций в открытых системах. Реакторы полного перемешивания и идеального вытеснения. Методы определения порядка реакции и кинетических констант из экспериментальных данных. Методы расчета константы скорости реакций. Теория столкновений. Фактор двойных столкновений и стерический фактор. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии, координата реакции и переходное состояние. Условия применимости теории активированного комплекса. Теория Линдемана.

Кинетика реакций в жидкости. Диффузионно-контролируемые. Клеточный эффект. Учет влияния среды. Нетермическое инициирование химических реакций. Сопряженные реакции и химическая индукция. Фотохимические реакции. Основной фотохимический закон. Закон Бугера-Ламберта-Бэра. Квантовый выход. Автокаталитические реакции. Автоколебательные реакции. Схема Вольтера-Лотке. Основные стадии цепных реакций. Диффузионный и кинетический контроль реакций линейного обрыва на стенках. Неразветвленные цепные реакции. Выражение для средней длины цепи. Разветвленные цепные реакции. Нижний и верхний пределы самовоспламенения.

Определение катализа и катализатора. Катализ и химическое равновесие. Классификация каталитических процессов. Промоторы и каталитические яды. Каталитическая активность и избирательность. Методы измерения. Природа действия катализаторов. Факторы, определяющие скорость химического превращения. Степень компенсации энергии разрывающихся и образующихся связей как мера оптимальности пути протекания реакции. Новые реакционные пути, открываемые катализатором. Понятие о каталитическом цикле. Формы промежуточного химического взаимодействия при катализе. Активация реагентов при взаимодействии с активным центром, сближение реагентов при взаимодействии с активным центром, снятие запрета по симметрии. Энергетический и структурный факторы при взаимодействии реагирующих веществ с катализатором.

Гомогенный катализ. Катализ кислотами и основаниями. Правило Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Катализ кислотами Льюиса. Катализ комплексными соединениями металлов. Понятие о координационной активации молекул. Катализ ферментами. Схема Михаэлиса-Ментен. Гетерогенный катализ. Удельная и атомная активность. Правило Борескова. Роль адсорбции в гетерогенном катализе. Физическая адсорбция и хемосорбция. Неоднородность поверхности катализаторов. Зависимость теплоты адсорбции от заполнения

поверхности. Энергия активации гетерогенно-каталитических реакций. Структура и текстура твердых катализаторов. Современные методы исследования состава и структуры поверхностного слоя. Измерение величины поверхности и пористости. Металлические, оксидные и цеолитные катализаторы. Скелетные катализаторы. Нанесенные катализаторы и способы их получения. Мембранные катализаторы. Взаимодействие катализатора и реакционной среды. Дезактивация катализаторов. Нестационарный катализ. Области протекания гетерогенно-каталитических реакций: внешнедиффузионная, внутридиффузионная и кинетическая. Стадии гетерогенно-каталитических реакций. Кинетика реакций в условиях адсорбционного равновесия. Модели Или-Ридила и Лэнгмюра-Хиншельвуда.

Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в статических, проточных и проточно-циркуляционных (безградиентных) реакторах. Обработка экспериментальных данных, получение кинетических уравнений и их связь с механизмом реакций. Изотопные методы в исследовании катализа. Основные этапы развития представлений о катализе. Физические и химические теории катализа. Каталитические процессы в природе. Катализ в современной промышленности – химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и пищевой.

Рекомендуемая литература:

Раздел I.

1. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии М.: Высшая школа. 1991

2. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002

3. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. 1982.

4. Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Химический ф-т МГУ. 1999.

5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.

6. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.

7. Даниэльс Ф. Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978.

8. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ. 1987.

9. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир. 1967.

10. Эткинс Н. Физическая химия. Т. 1 и 2. М.: Мир. 1980. (В 2002 г. выйдет новое издание данного учебника в 3-х томах)

Раздел II.

1. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во МГУ. Ч. 1. 1987. Ч. 2. 1989.

2. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-Дон: Феникс. 1997.

3. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ. 2001.

4. Флларри Р. Квантовая химия. М.: Мир. 1985.

5. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир. 2001

6. Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНИТИ. 1986.

7. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1986.

Раздел III.

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983.

2. Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000.

3. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984.

4. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985.

5. Романовский Б.В. Основы химической кинетики: учебник. М.: Издательство «Экзамен», 2006.

6. Буданов В.В., Лефедова О.В. Химическая кинетика. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2011.