

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Кемеровский государственный университет

Институт фундаментальных наук



Программа вступительных испытаний
для поступающих на обучение по программам подготовки
научно-педагогических кадров в аспирантуре

Направление подготовки
04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Направленность программы
02.00.04 – Физическая химия

Квалификация (степень) выпускника
Исследователь. Преподаватель-исследователь

Форма обучения
очная, заочная

Кемерово, 2017

Программа предназначена для лиц, поступающих в аспирантуру по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки; направленность (профиль) программы 02.00.04 - Физическая химия,

Правом поступления в аспирантуру пользуются лица, успешно завершившие обучение по программам специалитета и (или) магистратуры.

В основу программы вступительного экзамена в аспирантуру по направленности подготовки Физическая химия положен материал дисциплин, изучаемых при получении высшего образования по направлению 04.04.01 Химия и специальности 02.01.01 – Химия, 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия: строение вещества, химическая термодинамика, химическая кинетика.

Экзаменационный билет содержит 3 теоретических вопроса.

Вступительный экзамен проводится устно, по билетам.

Результаты вступительного экзамена определяется по 5-ти балльной шкале.

«**5 баллов**» ставится, если освоен теоретический материал не менее чем на 90% . При этом учитывается:

- правильный, полный и логично построенный ответ,
- умение оперировать специальными терминами,
- использование в ответе дополнительного материала.

«**4 балла**» ставится, если освоен теоретический материал не менее чем на 80 - 90% . При этом учитываются:

- правильный, полный и логично построенный ответ,
- умение оперировать специальными терминами,
- использование в ответе дополнительного материала.

Но в ответе могут иметься негрубые ошибки или неточности и делаются не вполне законченные выводы или обобщения.

«**3 балла**» ставится за схематичный неполный ответ, если освоен теоретический материал не менее чем на 60%.

«**2 балла**» ставится за ответ с грубыми ошибками, если освоен теоретический материал менее чем на 50%.

Лица, получившие неудовлетворительную оценку или не явившиеся на вступительный экзамен без уважительных причин, до участия в конкурсе не допускаются. Повторная сдача вступительного экзамена не допускается.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Раздел 1. Строение вещества

1.1. Основы классической теории химического строения

Основные положения классической теории химического строения. Связь строения и свойств молекул.

1.2. Физические основы учения о строении молекул

Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Колебания молекул. Вращение молекул.

Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах.

1.3. Электрические и магнитные свойства

Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением.

1.4. Межмолекулярные взаимодействия

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

1.5. 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. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов.

Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.

Жидкости. Мгновенная и колебательно-усредненная структура жидкости.

Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов. Мицеллообразование и строение мицелл. Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

1.6. Поверхность конденсированных фаз

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

Основная литература к разделу 1

1. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия: Учеб. для студ. высш. учеб. заведений по хим. спец.; Под ред. А. Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 2006. - 527 с.
2. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. - М.: Мир, 2006. - 683 с
3. *Пентин Ю. А., Курамышина Г.М.* Основы молекулярной спектроскопии. М.: Бином. 2008. - 398 с.
4. *Еремин В.В., Каргов СИ., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.* Основы физической химии. Теория и задачи. - М: Изд. Экзамен, 2005, - 480 с.
5. *Степанов Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, М.: Мир, 2008.- 519 с.
6. *Ипполитов Е. Г., Артемов А. В., Батраков В. В.* Физическая химия: Учебник для студ. высш. учеб. заведений; Под ред. Е. Г. Ипполитова. – М.: Академия, 2005. – 444 с.
7. *Каплан И.Г.* Межмолекулярные взаимодействия. М.: Бином, Лаборатория знаний, 2012. - 312 с.

Дополнительная литература к разделу 1

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001.
2. Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1986.

Раздел 2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия и законы термодинамики

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура. Уравнения состояния.

2.2. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость.

2.3. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменение в обратимых и необратимых процессах. Химическое равновесие. Закон действующих масс.

2.4. Элементы статистической термодинамики

Микро- и макросостояния химических систем. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла-Больцмана.

Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты. Нестехиометрические соединения.

2.5. Элементы термодинамики необратимых процессов

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. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина. Термодиффузия и ее описание в неравновесной

термодинамике.

2.6. Растворы. Фазовые равновесия

Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общие условия идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов.

Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы.

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

Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение.

Основная литература к разделу 2

1. Эткинс П. Физическая химия: в 3 ч. Ч.1: Равновесная термодинамика. – М.: Мир, 2007. – 494 с.
2. Пригожин И. Р., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 533 с.
3. Бажин Н.Б., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Колосс, 2004. – 416 с.
4. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. Издание 3-е. М.: Изд-во МГУ. 2010. - 248 с.

Дополнительная литература к разделу 2

1. Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1999.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
3. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
4. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
5. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987.
6. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир, 1967.
7. Эткинс Н. Физическая химия. Т. 1, 2. М.: Мир, 1980.

Раздел 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.

Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций.

Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций.

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

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермический пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория активных столкновений. Сечение химических реакций.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции.

Фотохимические и радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход.

Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического 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, кинетика и механизмы.

Гетерогенный катализ. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.

Основная литература к разделу 3

1. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003. -265 с.
2. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. Издательская группа АСТ " - 2006 , 415 с.
3. Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями. М.: Academia, 2003. – 320 с.
4. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М.: ACADEMIA. 2005. - 238 с.

Дополнительная литература к разделу 3

1. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
1. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.
2. Даниэльс Ф., Олберти Р., Физическая химия. М.: Мир, 1978.

3. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. кн. 1 и 2. М.: Химия, 1973.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 2003.
5. Физическая химия, под ред. К.С.Краснова. кн. 1 и 2. М.: Высш. шк., 2001.
6. Мелвин-Хьюз Э.А., Физическая химия, кн. 1 и 2, М.: Изд. ИЛ, 1962.
7. Эткинс П. Физическая химия. Т.Т. 1 и 2. М.: "Мир", 1980.
8. Еремин В.В. и др. Задачи по физической химии. М.: "ЭКЗАМЕН", 2003.
9. Краткий справочник физико-химических величин, под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М., Л.: Химия, 1983.

Примерный перечень вопросов для вступительного испытания

1. 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.
2. Основные составляющие межмолекулярных- взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Водородная связь.
3. Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью.
4. Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.
5. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов.
6. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества.
7. Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.
8. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Структура адсорбционных слоев.
9. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Первый закон термодинамики. Работа расширения идеального газа в различных процессах (изохорном, изобарном, адиабатическом и изотермическом).
10. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа.
11. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно-Клаузиуса.
12. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.
13. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Химические потенциалы.

14. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии.
15. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними.
16. Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень ферми.
17. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты.
18. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов.
19. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Предельно разбавленные растворы,
20. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.
21. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (воды, серы, фосфора и углерода). Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Фазовые переходы второго рода.
22. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем.
23. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.
24. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция.
25. 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.
26. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя.
27. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация. Коэффициенты активности в растворах электролитов.
28. Понятие электродного потенциала. Типы электродов. Электрохимические цепи.
29. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша.
30. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления. Потенциал нулевого заряда.
31. 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.
32. Кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна - Темкина.
33. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации.
34. Фотохимические и радиационно-химические реакции. Законы фотохимии. Квантовый выход.
35. Кинетика электрохимических реакций. Скорость и стадии электрохимической реакции. Поляризация электродов. Ток обмена и перенапряжение. Полярография.