

## **ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА**

### **Приложение к рабочей программе по дисциплине Физическая химия, направленной на подготовку к сдаче кандидатских экзаменов**

#### **1. Общие положения**

Организация и проведение кандидатских экзаменов регламентируется приказами Минобрнауки России от 30.07.2014 N 869 "Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации)" (зарегистрировано в Минюсте России 20.08.2014 N 33718) и от 08 октября 2007 г. № 274 «Об утверждении программ кандидатских экзаменов».

Кандидатские экзамены являются составной частью аттестации научных и научно-педагогических кадров.

Программа составлена на основании паспорта научной специальности 02.00.04 – Физическая химия, в соответствии: с программой - минимум кандидатского экзамена по специальности 02.00.04 - Физическая химия по химическим наукам, утвержденной приказом Министерства образования и науки РФ № 274 от 08.10.2007 г.; программой, разработанной экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования Российской Федерации по химии при участии Института физической химии РАН и Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, и учебным планом БУ ВО Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Сургутский государственный университет» по ОП ВО подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре.

#### **2. Цель кандидатского экзамена**

Цель экзамена – установить глубину профессиональных знаний соискателя ученой степени, уровень подготовленности к самостоятельной научно-исследовательской работе. Сдача кандидатского экзамена по специальности обязательна для присуждения ученой степени кандидата наук.

Кандидатский экзамен по специальности «Физическая химия» сдается в сроки, определенные учебным планом по специальности. На каждого соискателя ученой степени заполняется протокол приема кандидатского экзамена, в который вносятся вопросы билетов и вопросы, заданные соискателю членами комиссии. Уровень знаний соискателя ученой степени оценивается на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». Протокол приема кандидатского экзамена подписывается членами комиссии с указанием их ученой степени, ученого звания, занимаемой должности и специальности согласно номенклатуре специальностей научных работников. О сдаче кандидатского экзамена выдается удостоверение установленной формы.

### **3. Содержание программы**

#### **Введение**

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе. Программа разработана на основе программы кандидатского экзамена, рассмотренной экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации. Данная программа представляет собой базовую часть кандидатского экзамена по специальности. Дополнительная часть кандидатского экзамена по специальности разрабатывается индивидуально для каждого аспиранта или соискателя с учетом области его научных исследований и темы диссертационной работы и утверждается Ученым Советом института.

#### **Раздел 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. 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. Химия поверхности твердого тела**

Поверхностные явления. Отличие свойств поверхности от свойств объема. Локализация «оборванных» связей: реконструкция и релаксация поверхности; образование функционального покрова. Твердое тело как надмолекула. Остов твердого тела и поверхностные функциональные группы. Поверхность неорганических и органических твердых тел. Пористые и гладкие поверхности. Методы исследования поверхности твердого тела и поверхностных взаимодействий. Адсорбционные измерения величин удельной поверхности, объема пор и распределения пор по размерам. Методы определения структуры и топографии поверхности: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия, дифракция медленных электронов. Методы определения химического состава поверхностных слоев и природы функционального покрова: оптическая спектроскопия (УФ-, ИК-, спектроскопия комбинационного рассеяния); радиоспектроскопия (ЭПР, ЯМР); мессбауэровская спектроскопия (ЯГР); рентгеновские и другие спектральные методы, МСВИ, Оже-спектроскопия, РФЭС, EXAFS, термолинзовая спектроскопия). Метод термодесорбции для исследования поверхностных взаимодействий. Фрактальная размерность. Фракталы массы и поверхности. Применение фрактального анализа для описания пористых твердых тел. Экспериментальные методы определения фрактальной размерности. Поверхности различных материалов: металлов, оксидов, алмаза, графита. Влияние химического состояния поверхности на физические и химические свойства твердых тел. Кремнезем как модельный носитель. Методы модифицирования поверхности: физическое (легирование, ионная имплантация, нанесение тонких пленок и покрытий) и химическое (изменение функционального покрова) модифицирование.

## **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, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Виральные уравнения состояния.

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 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  $G$  - и  $m$  - пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микро- каноническое 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, теплоемкости 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 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 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. Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена-Энскога.

### **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. 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 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 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.

### **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-Эммета-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, ее 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.

## **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. Реакции переменного порядка. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейн-Темкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. 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.

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

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 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. 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.

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.

#### **4 Перечень примерных вопросов**

1. Первое начало термодинамики. Изменение внутренней энергии при постоянных объеме и давлении. Энтальпия.
2. Второе начало термодинамики. Энтропия изолированной, закрытой и открытой систем.
3. Первое начало термодинамики. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса.
4. Система и внешняя среда. Изолированная, закрытая, открытая системы. Внутренняя энергия системы.
5. Фотохимические реакции.
6. Фотохимические реакции. Закон фотохимической эквивалентности. Квантовый выход.
7. Закон Эйнштейна и квантовый выход.
8. Энтропия и термодинамическая вероятность.
9. Энтропия. Статистическая интерпретация энтропии.
10. Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца.
11. Гомогенный и гетерогенный катализ.
12. Принцип действия катализаторов. Ферментный катализ и его особенности.
13. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Методы определения энергии активации.
14. Агрегатные состояния вещества. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.
15. Свободная энергия и направление химических реакций.
16. Функция состояния.
17. Скорость гомогенных химических реакций. Кинетические кривые. Константа скорости.
18. Химическое равновесие. Закон действия масс для обратимых процессов. Константа химического равновесия.
19. Условия смещения равновесия. Принцип Ле Шателье.
20. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов в зависимости от их концентраций.
21. Связь между энтальпией и внутренней энергией.
22. Уравнение состояния идеального газа. Парциальное давление. Закон Дальтона.
23. Кинетическая теория газов. Скорость молекул и закон распределения скоростей.
24. Химическая кинетика, порядок и молекулярность реакций.
25. Электродные процессы. Возникновение потенциала на границе раздела фаз.



26. Окислительно-восстановительные электроды и цепи. Определение окислительно-восстановительных потенциалов.
27. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
28. Ионная сила растворов, активность, коэффициент активности электролитов.
29. Потенциометрическое определение рН. Электроды с водородной функцией.
30. Буферные системы, буферная ёмкость.
31. Электроды 1-го рода
32. Электроды 2-го рода.
33. Слабые электролиты. Константа электролитической диссоциации. Закон разведения.
34. Адсорбция на твёрдых поверхностях. Уравнение Фрейндлиха, уравнение Ленгмюра.
35. Определение концентрации ионов в растворе методом измерения ЭДС гальванических цепей.
36. Электролитическая диссоциация воды. Шкала кислотности по отношению к воде. Ионное произведение воды. Понятие рН и использование его в агрономии.
37. Электроды первого и второго рода. Уравнение Нернста для этих электродов.
38. Концентрационные цепи.
39. Нормальные потенциалы и ряд напряжений.
40. Буферные растворы, их состав и механизм действия.
41. Диффузионные потенциалы.
42. Закон независимости движения ионов.
43. Теория электролитической диссоциации.
44. Изменение давления насыщенного пара над растворителем и над раствором в зависимости от температуры. Первый закон Рауля.
45. Удельная электропроводность и электролитическая подвижность ионов.
46. Развитие понятий кислота и основание. Теория Брэнстеда.
47. Электрокинетические свойства коллоидных систем. Электрофорез и электроосмос. Электрокинетический потенциал.