

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР УГЛЯ И УГЛЕХИМИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ФИЦ УУХ СО РАН)

УТВЕРЖДАЮ
Директор



В.Н. Кочетков
2023 г.

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

научная специальность 1.4.4. Физическая химия

Кемерово, 2023

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Программа предназначена для лиц, поступающих в аспирантуру Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Сибирского отделения Российской академии наук» (далее ФИЦ УУХ СО РАН) по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Программа является руководящим учебно-методическим документом для целенаправленной подготовки к вступительному испытанию.

Программа вступительного экзамена сформирована на основе федерального государственного стандарта высшего образования по направлению 04.04.01 Химия. (уровень магистратуры).

2. ФОРМА ПРОВЕДЕНИЯ И КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ

Вступительный экзамен проводится в устной и письменной форме.

Экзаменационный билет содержит два теоретических вопроса и задачу.

Результаты вступительного экзамена определяются суммой баллов, полученных за ответы на теоретические вопросы по 20-балльной шкале за каждый ответ по теоретическому вопросу и решения задачи, оцениваемой по 10-балльной шкале. Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания составляет **30 баллов**.

2.1. Критерии оценки ответа на теоретический вопрос

Баллы	Критерии оценивания
17-20	Полные, исчерпывающие, аргументированные ответы на все основные и дополнительные экзаменационные вопросы. Ответы должны отличаться логической последовательностью, четкостью в выражении мыслей и обоснованностью выводов, демонстрирующих знание источников, понятийного аппарата и умения ими пользоваться при ответе.
12-16	Достаточно полные и аргументированные ответы на все основные и дополнительные экзаменационные вопросы. Ответы должны отличаться логичностью, четкостью, знанием понятийного аппарата и литературы по теме вопроса при незначительных упущениях при ответах
9-11	В целом неплохое знание рассматриваемого вопроса, но с заметными ошибками
6-8	Неполные и слабо аргументированные ответы, демонстрирующие общее представление и элементарное понимание существа поставленных вопросов, понятийного аппарата и обязательной литературы.
3-5	Самое общее представление о рассматриваемом вопросе, отвечающее лишь минимальным требованиям. Серьезные ошибки.
0-2	Отсутствие ответа на вопросы билета; ответ только на один из вопросов; попытка ответа на оба вопроса без раскрытия основного содержания; подмена ответа на вопросы экзаменационного билета ответом на смежные вопросы (относящиеся к тем же темам); несанкционированный доступ к учебным материалам)

2.2. Критерии оценки решения задачи

Баллы	Критерии оценивания
10	решение задачи верное и выбран рациональный путь решения
9	решение задачи верное, но выбран нерациональный путь решения или есть один – два недочета
8	задача решена в основном верно, но допущена негрубая ошибка или два - три недочета
7	если ход решения задачи и ответ верный, но было допущено несколько негрубых ошибок
6	ход решения задачи верный, но была допущена одна или две ошибки, приведшие к неправильному ответу
4-5	не получен ответ и приведено неполное решение задачи, но используемые формулы и ход приведенной части решения верны
2-3	получен неверный ответ, связанный с грубой ошибкой, отражающей непонимание участником олимпиады используемых законов и правил информатики
1	приведенные записи соответствуют теме данной задачи
0	решение задачи отсутствует полностью или записано «дано» для данной задачи и приведенные записи не относятся к решению данной задачи; или если приведен правильный ответ, но решение отсутствует

Под недочетами понимаются: негрубые логические ошибки при описании алгоритма; отсутствие пояснений к вводимым обозначениям, используемым формулам и законам; отсутствие обоснований применимости используемых законов и правил; отсутствие анализа входных данных на корректность; рисунок к решению, на котором отсутствуют используемые при решении задачи величины, и т.д.

3. 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

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.

1.3. Межмолекулярные взаимодействия

Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-Ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

1.4. Строение 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.

1.5. Поверхность конденсированных фаз

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

Основная литература:

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 О.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2006. – 683 с.
3. 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. – 444с.
4. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2012. – 312 с.

Дополнительная литература:

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. –М.: Мир, 2001.
2. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности, 2-е изд., изд. д. Интеллект, 2011 г. (ISBN 978-5-91559-116-4)

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. 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.

Первый закон термодинамики. Параметры воздействия окружающей среды, координата состояния (экстенсивные свойства) и потенциалы (интенсивные свойства) различных видов энергетического взаимодействия. Аналитическое выражение первого закона термодинамики.

Уравнение состояния системы. Идеальные и реальные газы. Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний. Условия устойчивости системы.

Теплота и теплоемкость. Калорические коэффициенты, их взаимосвязь.

Применение первого закона термодинамики к идеальным газам. Равновесные и неравновесные процессы, их характерные особенности. Понятие максимальной работы. Обратимые процессы. Термохимия. Понятие теплового эффекта. Закон Гесса. Энергия химической связи и ее расчет по термохимическим данным. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа

2.3. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные шкалы температур.

Цикл Карно. Второй закон термодинамики. Аналитическое выражение второго закона термодинамики. Энтропия, ее физический смысл. Критика теории тепловой смерти вселенной. Методы расчета энтропии. Постулат Планка, принцип недостижимости абсолютного нуля температур. Расчет абсолютных значений энтропии.

Дифференциальные соотношения в термодинамике. Характеристические функции. Изотермические потенциалы. Уравнение максимальной работы.

Проблема химического сродства. Характеристика состояния равновесия в системе. Принцип максимальной работы. Характеристические функции идеального газа. Летучесть. Методы определения и расчета летучести.

Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

Плавление, испарение и возгонка. Понятие о фазовых переходах второго рода.

2.4. Химическое равновесие

Условия химического равновесия. Координата состояния и обобщенный потенциал химической реакции. Закон действия масс. Способы выражения констант равновесия химической реакции. Расчет равновесного состава газовой смеси при химическом превращении. Способы составления уравнений нормировки. Изменение изобарного потенциала химической реакции, уравнение изотермы. Гомогенные и гетерогенные химические превращения. Экспериментальные методы определения констант равновесия.

2.5. Гетерогенные равновесия

Гетерогенное равновесие и его условия. Правило фаз. Применение его к однокомпонентным системам. Диаграмма состояния вещества. Метастабильные состояния, явления энантиотропии и монотропии.

Применение правила фаз к двухкомпонентным системам. Диаграмма состояния для двухкомпонентной системы. Гетерогенное равновесие в конденсированных фазах. Образование простой эвтектики. Криогидратные смеси. Термический анализ. Образование химического соединения в бинарной системе.

2.6. Растворы

Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Межмолекулярное взаимодействие в растворах. Химический потенциал компонента в растворе. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Жидкие растворы. Равновесие жидкости и пара. Закон Рауля. Идеальные растворы. Термодинамическая классификация растворов. Функции смешения. Законы Коновалова. Диаграмма бинарного равновесия в системе жидкость-пар. Фракционная перегонка жидкостей. Азеотропные смеси.

Растворимость газов в жидкостях. Идеальная растворимость. Законы растворимости газов в жидкостях. Зависимость растворимости газов от температуры. Ограниченная растворимость жидкостей и влияние на нее температуры. Несмешивающиеся жидкости, перегонка с водяным паром.

Идеальная растворимость твердых веществ в жидкостях. Уравнение Шредера. Реальные растворы твердых веществ в жидкостях. Явления криоскопии и эбулиоскопии. Теория данных явлений. Практика криоскопического опыта. Осмотические явления.

Химический потенциал компонента в реальных растворах. Понятие активности компонента в реальных растворах. Выбор стандартного состояния для определения активности растворителя и растворенного вещества. Коэффициент активности.

Термодинамическое описание растворов электролитов. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов. Уравнения Дебая-Гюккеля.

2.7. Термодинамика гальванического элемента

Электрохимический аналог уравнения изотермы химической реакции. Расчет константы равновесия по электрохимическим данным. Уравнение Гиббса – Гельмгольца в электрохимии и его исследование.

2.8. 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, их характеристики. Десорбция. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Основная литература:

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:

1. М. Джейкок, Дж. Прафит. Химия поверхностей раздела фаз. - М.: Мир, 1984.
2. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978.
3. 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. Способы определения скорости реакции. 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.

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

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

Определение и общие принципы катализа. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Удельная активность. Активность и селективность катализаторов.

Гомогенный катализ, кинетика и механизмы.

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

Основная литература:

1. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. – М.: Академия, 2003. – 265 с.
2. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. Изд. группа «АСТ» - 2006, 415 с.

Дополнительная литература:

1. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985.
2. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1990.
3. Даниэльс Ф., Олберти Р., Физическая химия. М.: Мир, 1978
4. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия – М.: Высш. шк., 2006.

**4. ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ И ЗАДАНИЙ ДЛЯ
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ**

4.1. Примерный перечень теоретических вопросов

Раздел 1. Строение вещества

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. Пределы применимости одноэлектронного приближения.
2. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-Ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.
3. Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.
4. Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.
5. Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.
6. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры.

Раздел 2. Химическая термодинамика

7. Первый закон термодинамики. Его формулировки и значение. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость.
8. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций.
9. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа.
10. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

11. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.
12. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
13. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.
14. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.
15. 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.
16. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

Раздел 3. Кинетика химических реакций

17. Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.
18. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.
19. Изотермы и изобары адсорбции, их характеристики. Десорбция. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.
20. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.
21. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций.
22. Приготовление катализаторов методом нанесения, Адсорбционные, ионообменные, пропиточные катализаторы. Формирование структуры катализатора. Стадия пропитки. Виды пропиток: по влагоемкости, в избытке раствора, совместная пропитка, последовательная, конкурентная пропитка. Кратность пропиток. Стадия сушки. Быстрая, медленная стадии. Распределение активного компонента в нанесенных катализаторах. Регулирование распределения активного компонента. Влияние температуры газовой среды на дисперсность активного компонента.
23. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теории Гельмгольца Гуи – Чапмена, Штерна.
24. Химические источники тока, их виды.

4.2. Примерная задача для вступительного испытания

Задача:

Вычислить степень диссоциации и рН $1,6 \cdot 10^{-4}$ М раствора CH_3COOH при 298 К. Константа диссоциации уксусной кислоты $K_c = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

РЕШЕНИЕ:

Процесс диссоциации кислоты описывается уравнением



Значение концентрационной константы равновесия этого процесса дано в условии задачи:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Так как

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C$, где α - степень диссоциации кислоты, C – концентрация кислоты в растворе ($C = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³);

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - \alpha \cdot C,$$

получим

$$1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \cdot 1,6 \cdot 10^{-4} .$$

Преобразуем последнее уравнение

$$1,6\alpha^2 + 0,175\alpha - 0,175 = 0 .$$

Решение квадратного уравнения дает $\alpha = 0,2805$ (или 28,05 %).

Концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = C \cdot \alpha = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2805 = 4,49 \cdot 10^{-5} , ,$$

отсюда, учитывая, что в разбавленном растворе $\gamma(\text{H}^+) = 1$,

$$\text{pH} = -\lg(4,49 \cdot 10^{-5}) = 4,35.$$

Ответ: 0,2805; 4,35.