

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор ДонГУ

 **В.И. Сторожев**

«23» 06 2023г.

ПРОГРАММА

**вступительного экзамена
по специальности 1.4.4 – Физическая химия**

Донецк – 2023

Программа вступительного экзамена по направлению подготовки 04.06.01 – **Химические науки**, по специальности 1.4.4 – **Физическая химия** (для осуществления приема на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре).

Описание программы

Настоящая программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.4 **Физическая химия** (по химическим наукам) предназначена для осуществления приема на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре и содержит основные темы и вопросы к экзамену, список основной и дополнительной литературы.

Структура экзамена

Вопросы к экзамену сгруппированы по трем разделам: «Химическая термодинамика», «Химическая кинетика и катализ» и «Основы квантовой химии и строения молекул».

Раздел «Химическая термодинамика»

1. Внутренняя энергия системы. Формы передачи энергии. Первое начало (закон) термодинамики, внутренняя энергия как функция состояния системы.
2. Второй закон термодинамики в формулировке Пригожина. Изменение энтропии произвольного процесса в произвольной системе.
3. Второй закон термодинамики в формулировке Пригожина. Производство энтропии при установлении теплового баланса.
4. Второй закон термодинамики, Постулаты Клаузиуса и Кельвина (Томсона), доказательство их эквивалентности.
5. Выделение твердого растворителя из раствора. Криоскопия.
6. Вычисление энтропии в различных процессах с идеальным газом. Изменение энтропии при фазовых переходах.
7. Давление насыщенного пара и его зависимость от температуры. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
8. Диаграмма состояния воды. Зависимость температуры плавления воды от давления, аномальные вещества. Сублимационная сушка.

9. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой образуется соединение, плавящееся инконгруэнтно.
10. Диаграмма состояния двухкомпонентных систем с образованием химического соединения, плавящегося конгруэнтно.
11. Диаграмма состояния двухкомпонентных систем с простой эвтектикой. Линии фазовых равновесий, фазовые поля, эвтектическая точка, эвтектический состав, эвтектическая температура.
12. Диаграмма состояния двухкомпонентных систем с простой эвтектикой. Кристаллизация расплавов, изменение числа степеней свободы и состава равновесных фаз. Правило горизонтали, правило рычага.
13. Диаграмма состояния диоксида углерода. Фазовое превращение при атмосферном давлении. Сублимация и десублимация.
14. Диаграмма состояния серы. Метастабильные состояния, энантиотропные фазовые переходы, правило Оствальда.
15. Диаграммы равновесия жидкость – пар в бинарных системах в координатах температура кипения раствора – состав системы. Фракционная перегонка.
16. Первый закон Коновалова, вывод и анализ. Диаграммы равновесия жидкость – пар в бинарных системах в координатах давление насыщенного пара – состав системы.
17. Диаграммы равновесия жидкость – пар в бинарных системах. Ректификация.
18. Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Фазовые поля, фигуративные точки, линии фазовых равновесий и их уравнения. Тройная точка, критическое состояние.
19. Диаграммы состояния трехкомпонентных смесей жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью. Правило Тарасенкова.
20. Зависимость свободной энергии Гиббса и свободной энергии Гельмгольца от давления для идеальных и реальных газов. Фугитивность и коэффициент фугитивности.
21. Зависимость свободной энергии Гиббса и свободной энергии Гельмгольца от температуры.
22. Зависимость химического равновесия от температуры (в узком диапазоне температур). Уравнения изобары и изохоры химической реакции в дифференциальной и интегральной формах, их анализ.
23. Закон возрастания энтропии. Критерии протекания самопроизвольных процессов в изолированной системе.

24. Закон Гесса. Вычисление стандартной энтальпии реакции $\Delta_r H_T^\circ$ с использованием стандартных теплот образования. Термохимические схемы.
25. Закон действия масс, термодинамический вывод. Константы равновесия для идеальных и реальных газовых реакционных смесей и растворов. Влияние вида уравнения реакции на значение констант равновесия и их размерность.
26. Закон Рауля, идеальные и предельно разбавленные растворы. Закон Генри. Полное давление идеального бинарного раствора.
27. Изобарный потенциал химической реакции, уравнение изотермы химической реакции. Критерии направленности химической реакции и состояния химического равновесия.
28. Интенсивные и экстенсивные термодинамические параметры. Температура как функция состояния термодинамической системы.
29. Калорические коэффициенты. Теплоемкость при постоянном объеме и температуре.
30. Критерии равновесия и самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца как функции состояния системы. Максимальная полезная работа. Полезная работа неравновесных процессов.
31. Метастабильные фазовые состояния. Монотропные фазовые переходы. Диаграмма состояния бензофенона.
32. Общие критерии термодинамического равновесия и самопроизвольного протекания процессов в изолированных, закрытых и открытых системах. Аналитические выражения и графическая интерпретация.
33. Объединенный I и II Закон термодинамики. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Естественные переменные характеристических функций.
34. Ограниченно смешивающиеся жидкости. Характеристика диаграммы состояния. Верхняя и нижняя критическая температура растворимости, определение, правило Алексева.
35. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Второй закон Коновалова. Азеотропные растворы, особенности ректификации.
36. Правило фаз. Вывод и примеры его применения (на примере диаграммы состояния воды).
37. Приближенные методы расчета теплот образования и сгорания. Энергия связи атомов в молекуле, метод тепловых поправок, метод сравнительных расчетов.

38. Принципы построения диаграмм фазовых равновесий. Кривые охлаждения, термический и дифференциально-термический анализ.
39. Работа расширения идеального газа в разных процессах. Адиабатический процесс в идеальном газе.
40. Равновесие фаз в однокомпонентных системах. Условия равновесия.
41. Равновесие: жидкий раствор – насыщенный пар. Выражение химического потенциала компонентов раствора через давление насыщенного пара и фугитивность.
42. Растворимость газов в жидкостях. Идеальная растворимость газов. Зависимость растворимости газов от температуры.
43. Растворимость твердых веществ с образованием идеальных и неидеальных растворов.
44. Растворы (определение, классификация). Способы выражения концентрации растворов.
45. Реальные растворы, положительные отклонения от закона Рауля. Активность компонентов раствора, коэффициент активности.
46. Смещение химических равновесий. Анализ уравнений изотермы и изобары химической реакции. Принцип Ле-Шателье-Брауна, применение к реакции синтеза аммиака.
47. Соотношения Максвелла. Уравнение Гиббса-Дюгема
48. Соотношения между константами равновесия, выраженными через парциальные давления, молярные доли, молярно-объемную концентрацию. Влияние давления на химические равновесия.
49. Стандартные состояния и условия. Простые вещества. Энтальпия реакции, стандартная энтальпия.
50. Стандартный изобарный потенциал химической реакции и константа равновесия.
51. Суть и задачи физической химии. История развития физической химии как самостоятельной науки.
52. Температура кипения растворов нелетучих веществ. Эбуллиоскопия.
53. Температурная зависимость энтальпии реакции. Уравнения Кирхгофа в дифференциальном и интегральном виде.
54. Постулат Планка, теорема Нернста. Вычисление энтропии системы при температуре T .
55. Теплоемкость. Истинная и средняя теплоемкость. Теплоемкость при постоянном объеме и постоянном давлении для газов и веществ в конденсированном состоянии. Зависимость теплоемкости от температуры.
56. Теплота процесса при постоянном объеме и при постоянном давлении. Энтальпия как функция состояния системы.

57. Теплота образования ионов в растворе. Теплоты растворения и разведения.
58. Теплоты сгорания органических веществ. Применение в термохимических расчетах.
59. Термодинамические системы. Классификация и методы их описания.
60. Термодинамические функции идеальных растворов газов (смесей идеальных газов). Внутренняя энергия, энтропия, свободная энергия Гельмгольца, химические потенциалы. Парциальные термодинамические величины.
61. Трехкомпонентные системы. Закон распределения. Экстракция.
62. Трехкомпонентные системы. Треугольные диаграммы Гиббса-Розебума, свойства, определение концентраций компонентов.
63. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с перитектикой и с образованием ограниченных растворов в твердых фазах.
64. Фазовая диаграмма двухкомпонентной эвтектической системы с образованием ограниченных растворов в твердых фазах. Кристаллизация расплавов, изменение числа степеней свободы и состава равновесных фаз. Правило горизонтали, правило рычага.
65. Твердые растворы, определение и классификация. Фазовая диаграмма двухкомпонентной эвтектической системы с образованием ограниченных растворов в твердых фазах. Линии фазовых равновесий, фазовые поля.
66. Фазовые диаграммы систем с неограниченной растворимостью компонентов, как в жидком, так и в твердом состоянии.
67. Фазовые переходы второго рода, примеры. Изменение молярной энтропии, молярного объема, теплоемкости, изотермической сжимаемости и изобарического коэффициента объемного расширения (аналитические выражения и графические зависимости).
68. Фазовые переходы первого рода, изменение молярной энтропии и молярного объема.
69. Химический потенциал. Критерии термодинамического равновесия и самопроизвольного протекания процессов в открытых системах.
70. Химическое равновесие при протекании химической реакции в гетерогенных системах.
71. Химическое равновесие. Прямая и обратная реакции. Динамичность и подвижность химического равновесия. Химическая переменная, изменение свободных энергий Гиббса в ходе реакции, термодинамические условия химического равновесия.
72. Цикл Карно, к.п.д. цикла Карно. Уравнение Клаузиуса.

73. Энтропия как функция состояния. Выражение второго начала термодинамики в виде неравенства Клаузиуса.

74. Явление осмоса: движущая сила, его роль в природе и технологии, обратный осмос.

75. Термодинамика осмотического давления, вывод уравнения Вант-Гоффа.

Раздел «Химическая кинетика и катализ»

1. Определить понятие средней и истинной скорости химической реакции. Проанализировать факторы, влияющие на величину скорости химической реакции.
2. Определить основной постулат химической кинетики, физический смысл константы скорости химической реакции. Проанализировать факторы, влияющие на величину константы скорости химической реакции.
3. Определить понятия порядка и молекулярности химической реакции.
4. Проанализировать кинетику реакций нулевого порядка. Вывести дифференциальное уравнение скорости и интегральное уравнение константы скорости реакции. Определить зависимость периода полураспада от концентрации исходных веществ.
5. Проанализировать кинетику необратимых реакций первого порядка. Вывести дифференциальное уравнение скорости и интегральное уравнение константы скорости реакции. Определить зависимость периода полураспада от концентрации исходных веществ.
6. Проанализировать кинетику необратимых реакции второго порядка (если $a \neq b$). Вывести дифференциальное уравнение скорости и интегральное уравнение константы скорости реакции (метод неопределенных коэффициентов). Определить зависимость периода полураспада от концентрации исходных веществ.
7. Проанализировать кинетику необратимых реакций второго порядка (если $a = b$). Вывести дифференциальное уравнение скорости и интегральное уравнение константы скорости реакции. Определить зависимость периода полураспада от концентрации исходных веществ.
8. Проанализировать кинетику необратимых реакций n -го порядка. Вывести дифференциальное уравнение скорости и интегральное уравнение константы скорости реакции. Определить зависимость периода полураспада от концентрации исходных веществ.
9. Проанализировать методы определения общего порядка реакции (метод подстановки, графический и по периоду полураспада вещества).

10. Проанализировать методы определения порядка реакции по веществу (метод избытка, дифференциальный метод Вант-Гоффа и интегральный метод Оствальда-Нойеса).
11. Проанализировать зависимость скорости реакции от температуры. Определить правило Вант-Гоффа. Оценить величину температурного коэффициента.
12. Проанализировать зависимость скорости реакции от температуры. Вывести три формы уравнения Аррениуса. Дать оценку графическому и аналитическому методам определения энергии активации.
13. Определить принципы, лежащие в основе кинетики сложных реакций. Проанализировать кинетику обратимой реакции первого порядка типа $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$. Вывести дифференциальное уравнение скорости и интегральные уравнения для констант скоростей прямой и обратной реакций.
14. Проанализировать кинетику двух параллельных реакций первого порядка типа $A \xrightarrow{k_1} B; A \xrightarrow{k_2} C$. Вывести дифференциальное уравнение скорости и интегральные уравнения для констант скоростей первой и второй реакций.
15. Проанализировать кинетику последовательной реакции типа $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Вывести основные кинетические уравнения данной реакции. Дать оценку состоянию переходного и векового равновесий.
16. Проанализировать приближенные методы химической кинетики (методы квазистационарных концентраций и квазиравновесного приближения).
17. Определить основы молекулярно-кинетической теории идеальных газов в химической кинетике. Оценить роль эффективного диаметра столкновения. Проанализировать гипотезу активных столкновений Аррениуса.
18. Обосновать применение теории столкновений к бимолекулярным реакциям. Вывести уравнение для константы скорости.
19. Определить понятия поверхности потенциальной энергии, активного комплекса, координаты реакции и профиля пути реакции.
20. Обосновать применение теории активного комплекса к бимолекулярным реакциям. Вывести уравнение для константы скорости.
21. Определить понятие свободной энергии активации. Вывести уравнение Эйринга.
22. Обосновать бимолекулярный механизм активации мономолекулярных реакций с точки зрения теории активных столкновений. Проанализировать кинетическую схему Линдемана.

23. Обосновать применение теории активного комплекса к мономолекулярным реакциям. Вывести уравнение для константы скорости.
24. Дать оценку механизму и кинетике тримолекулярных реакций с точки зрения теории столкновений и активного комплекса.
25. Проанализируйте кинетику реакций в растворах с точки зрения теории столкновений и активного комплекса.
26. Дать оценку влиянию ионной силы раствора на скорость химической реакции. Вывести уравнение Бренстеда-Бьеррума.
27. Дать оценку основным стадиям цепной реакции. Определить понятия длины цепи, звена цепи, среднего числа активных частиц и длины ветви.
28. Проанализировать кинетику неразветвленных цепных реакций на примере образования фосгена.
29. Дать оценку разветвленным цепным реакциям. Определить понятие полуострова воспламенения.
30. Дать оценку основным стадиям фотохимической реакции. Определить законы фотохимии.
31. Дать оценку понятию квантового выхода. Проанализировать типы фотохимических реакций. Определить отличия между темновыми и фотохимическими реакциями.
32. Проанализировать стадийный механизм и кинетику гомогенных каталитических реакций.
33. Проанализировать слитный механизм и кинетику гомогенных каталитических реакций на примере распада пероксида водорода по Шпитальскому.
34. Дать оценку основным стадиям гетерогенного каталитического процесса. Обосновать причины протекания процесса в кинетической и диффузионной областях.
35. Проанализировать характерные черты гетерогенного катализа (сродство и селективность катализатора, смешанные катализаторы, явления отравления и промотирования катализатора).
36. Обосновать причины активации в гетерогенных каталитических процессах на примере профилей путей некаталитической гомогенной и каталитической гетерогенной реакций. Определить понятия истинной и кажущейся энергий активации.
37. Проанализировать кинетику гетерогенных каталитических реакций в статических условиях. Обосновать причины появления кажущихся порядков реакции.
38. Вывести взаимосвязь истинной и кажущейся энергий активации гетерогенных химических реакций.

39. Доказать наличие активных центров в гетерогенных катализаторах (явления адсорбции и отравления катализатора, теория активных центров Тейлора).
40. Определить основные положения мультиплетной теории катализа Баландина и теории активных ансамблей Кобозева.
41. Дать оценку катализаторам на носителях и адсорбционным катализаторам. Проанализировать каталитические свойства переходных металлов.
42. Определить понятия ферментативного катализа и фермента. Проанализировать классификацию ферментов. Оценить влияние внешних факторов на активность фермента.
43. Проанализировать кинетику ферментативной реакции типа $S + E \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} P + E$. Вывести уравнение Михаэлиса-Ментена и определить методы его проверки.

Раздел «Основы квантовой химии и строения молекул»

1. Квантовая модель молекулы. Метод Хартри-Фока (метод молекулярных
2. орбиталей).
3. Потенциальные поверхности молекул: равновесная геометрия молекулы;
4. энергия диссоциации. Экспериментальное изучение.
5. Симметрия молекул и ее применение для классификации колебательных
6. состояний и колебательных переходов.
7. Вращение молекулы как целого. Вращательные состояния молекул. Молекулы типа сферического и симметрического волчка.
8. Колебания молекул (гармонические и другие приближения) на примере 2-х атомной молекулы.
9. Колебания молекул (приближение нормальных колебаний) на примере 3-4-х атомных молекул.
10. Взаимодействие молекулы с электромагнитным полем. Общие правила отбора в молекулярной спектроскопии.
11. Метод ЭПР: физические основы и применение для исследований структуры свободных радикалов.
12. Понятие электронного и ядерного спина и методы спинового резонанса.

Основная литература

1. Основы физической химии: в 2 ч. Ч. 2. / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская и др. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 583 с.
2. Физическая и коллоидная химия / под ред. А. П. Беляева. – 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 751 с.
3. Буданов В. В., Ломова Т. Н., Рыбкин В. В. Химическая кинетика : учебное пособие для вузов. – Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2014. – 283 с. :
4. Физическая и коллоидная химия. Лабораторный практикум / под ред. С. Л. Белопухова. – Москва: Проспект, 2016. – 239 с.
5. Харитонов Ю. Я. Физическая химия: учебник для вузов. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2013. — 608 с.
6. Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Лаборатория знаний, 2020.
7. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.
8. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. Москва, Высшая школа, 1988, 391 с.

Дополнительная литература

1. Экспериментальные методы физической химии. Лабораторный практикум / В. А. Рогов, А. А. Антонов, С. С. Арзуманов и др. – Долгопрудный: Интеллект, 2017. – 408 с.
2. Практикум по физической химии / под ред. В. В. Лунина. – Москва: КДУ, Университетская книга, 2017. – 244 с.
3. Электрохимические методы анализа. Лабораторный практикум / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева. – Москва: Изд-во «Юрайт»; Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 133 с.
4. Практикум по физической химии. Кинетика и катализ. Электрохимия : учебное пособие для вузов / под ред. В. В. Лунина, Е. П. Агеева. — Москва : Академия, 2012. — 298 с.

Программа одобрена на заседании Ученого совета химического факультета, протокол № 4 от «25» апреля 2023 г.

Декан



Белый А.В.