

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по ОД

Е.В. Луков

« 30 » сентября 2022г.

**ПРОГРАММА**  
кандидатского экзамена по научной специальности  
«1.4.4 Физическая химия»

Томск – 2022

Программа кандидатского экзамена по научной специальности **1.4.4 Физическая химия** рассмотрена и рекомендована к утверждению ученым советом химического факультета

протокол № 1 от 15.09.2022

**Авторы-разработчики:**

1. *О.В. Водянкина, д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии*
2. *И.В. Соколова, д. ф.-м. н., профессор кафедры физической и коллоидной химии*
3. *Т.В. Меньщикова, к.ф.-м. н., доцент кафедры физической и коллоидной химии*
4. *А.С. Савельева, к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии*
5. *Н.В. Дорофеева, к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии*

Согласовано:  
Руководитель ОП



*О.В. Водянкина*

## 1. Общие положения

На основании постановления Правительства Российской Федерации от 23.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» кандидатские экзамены сдаются в соответствии с научной специальностью (научными специальностями) и отраслью науки, предусмотренными номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, утверждаемой Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (далее – Минобрнауки России), по которым осуществляется подготовка (подготовлена) диссертации.

Кандидатский экзамен по специальной дисциплине в соответствии с темой диссертации на соискание ученой степени кандидата наук представляет собой форму оценки степени подготовленности соискателя ученой степени к проведению научных исследований по научной специальности «1.4.4 Физическая химия» и по соответствующей отрасли науки (далее – кандидатский экзамен).

Программа кандидатского экзамена разработана на основе Паспорта научной специальности «1.4.4 Физическая химия» (далее – Программа), утвержденного ВАК при Минобрнауки России <https://drive.google.com/drive/folders/1RNYkXhvAzaEF85GqxOH8HhbenJloUMR7>.

Организация и проведение приема кандидатского экзамена осуществляется в соответствии с установленным в НИ ТГУ порядком.

Подготовка по Программе может осуществляться как самостоятельно, так и в рамках освоения соответствующей программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре НИ ТГУ. Сдача аспирантом кандидатского экзамена является обязательным условием обучения и относится к оценке результатов освоения базовой дисциплины (модуля) образовательного компонента программы, осуществляемой в рамках промежуточной аттестации.

## 2. Структура кандидатского экзамена и шкала оценивания уровня знаний

Кандидатский экзамен проводится в форме устного экзамена по билетам продолжительностью один академический час и состоит из следующих частей:

1. Основные вопросы (не более трёх вопросов по содержанию курса «Физическая химия»).
2. Дополнительные вопросы (не более трёх вопросов из 2-го раздела содержания Программы).

Оценка уровня знаний по каждому вопросу осуществляется по пятибалльной шкале со следующим принципом перерасчета:

«отлично» – 5 баллов;

«хорошо» – 4 балла;

«удовлетворительно» – 3 балла;

«неудовлетворительно» – 1-2 балла.

При оценивании ответов на каждый из вопросов экзаменационного билета учитываются следующие критерии:

Ответ на вопрос исчерпывающий, продемонстрировано понимание и знание сути вопроса в полном объеме. Замечаний нет.	5 баллов
Ответ на вопрос неполный, но раскрывающий основную суть вопроса, продемонстрировано понимание и знание вопроса в достаточном объеме. Замечания незначительные.	4 балла
Ответ неполный с существенными замечаниями, знания по вопросу фрагментарные и частичные, в том числе и по тематике диссертационного исследования.	3 балла
Ответ на вопрос отсутствует или дан неправильный	1-2 балла

Итоговая оценка за кандидатский экзамен выставляется решением экзаменационной комиссии:

«отлично» – при наличии не менее 80% 5-балльных ответов и отсутствии 3-2-1-балльных ответов;

«хорошо» – при наличии не менее 80% 4-балльных ответов и отсутствии 2-1-балльных ответов;

«удовлетворительно» – при наличии более 20% 3-балльных ответов и отсутствии 2-1-балльных ответов;

«неудовлетворительно» – при наличии 1-2 балльного ответа (или отказа отвечать на вопрос).

### 3. Перечень тем и вопросов для подготовки к сдаче экзамена

#### **Раздел 1. Основные вопросы** (по содержанию курса «Физическая химия»).

Тема 1. *Основы классической теории химического строения вещества.*

Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.

Тема 2. *Физические основы учения о строении молекул.*

Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.

Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.

Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой.

Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.

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.

Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.

Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.

Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.

### *Тема 3. Симметрия молекулярных систем.*

Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей,  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали.  $\pi$ -Электронное приближение.

Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

### *Тема 4. Электрические и магнитные свойства.*

Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.

Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.

### *Тема 5. Межмолекулярные взаимодействия.*

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

### *Тема 6. Основные результаты и закономерности в строении молекул.*

Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

Тема 7. *Строение и поверхность 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.

Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.

Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.

Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

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

Жидкости. Мгновенная и колебательно усреднённая структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.

Мицеллообразование и строение мицелл.

Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

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

Тема 8. *Химическая термодинамика*

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные 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 Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Энтропия и её 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 её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

#### Тема 9. *Элементы статистической термодинамики*

Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые  $\Gamma$ - и  $\mu$ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое 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, теплоёмкости 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.

#### Тема 10. *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 её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энскога.

#### Тема 11. Растворы. Фазовые равновесия

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 молярные 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.

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.

#### Тема 12. Адсорбция и поверхностные явления

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.

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 Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

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



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).

### Тема 13. *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, её 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.

### Тема 14. *Кинетика химических реакций*

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 Боденштейна – Тёмкина. 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 её 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.

Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена. Теория РРKM. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические и радиационнохимические 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. Электрокаплярные 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.

#### Тема 15. 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 Брэнстеда. 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.

### **Рекомендуемая литература**

#### *Основная литература:*

– Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч. Часть 1. Квантовая механика. Учебник и практикум для вузов / А. И. Ермаков – М.: Изд-во Юрайт, 2022. – 183 с. URL: <https://urait.ru/book/1C5DB5F7-EC6C-470E-A900-3CDE24C4E9D0>.

– Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч. Часть 2. Квантовая химия. Учебник и практикум для вузов / А. И. Ермаков – М.: Изд-во Юрайт, 2022. – 402 с. URL: <https://urait.ru/book/DF7133B5-E26E-4941-87EA-A836FE237A3B>.

– Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие / В. И. Барановский – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 428 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/206195>.

– Основы физической химии. В 2 ч: учебник / В. В. Еремин [и др.]. – М.: Лаборатория знаний, 2019. – 625 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/116100>.

– Эткинс П. Физическая химия. Равновесная термодинамика / П. Эткинс, Дж. де Паула. – М.: Мир, 2007. – 494 с.

– Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг [и др.]. – М.: Высшая школа, 1999. – 528 с.

– Основы физической химии: учебник. В 2 ч. / В. В. Еремин [и др.]. – М.: Лаборатория знаний, 2019. – 625 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/116100>.

– Термодинамика в физической химии: Учебник для студентов химических и химико-технологических специальностей вузов / О. М. Полторак – М.: Высшая школа, 1991. – 319 с.

– Термодинамика неравновесных процессов для химиков. С приложением к химической кинетике, катализу, материаловедению и биологии: Учебное пособие / В.Н. Пармон. – Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2015. – 471 с.

– Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах: учебное пособие для химических факультетов университетов / Е. П. Агеев. – М.: Изд-во МЦНМО, 2005. – 160 с.

– Статистическая физика и термодинамика. Учебное пособие для вузов / Ю. С. Ефремов – М.: Изд-во Юрайт, 2022. – 209 с. URL: <https://urait.ru/book/E53ECFA2-D538-47BF-B270-20D5AA78EE07>.

– Физическая химия: учебник. Статистическая термодинамика / А. Я. Борщевский – М.: ИНФРА-М, 2019. – 383 с. URL: <https://znanium.com/catalog/product/1009047>.

– Курс химической кинетики. Учебник для студентов химических факультетов университетов / Н. М. Эмануэль – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

– Основы химической кинетики. Учебник для вузов / Б.Б. Романовский – М.: Экзамен, 2006. – 415с.

– Основы химической кинетики и катализа: учебное пособие / В.М. Байрамов – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 253 с.

– Химическая кинетика: Учебник для вузов по направлению и специальности «Химия» / Е. Т. Денисов [и др.]. – М.: Химия, 2000. – 565 с.

– Химическая кинетика и катализ: Учебное пособие для химических и химико-технологических специальностей вузов / Г. М. Панченков [и др.]. – М.: Химия, 1985. – 589 с

– Курс коллоидной химии: учебник для вузов / Д. А. Фридрихсберг – Санкт-Петербург: Лань, 2021. – 412 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/176683>.

– Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности / В.И. Ролдугин – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011 – 568с.

– Оура К. Введение в физику поверхности / К. Оура [и др.]. – М.: Наука, 2006. – 490 с.

– Дамаскин Б. Б. Электрохимия: учебное пособие / Б. Б. Дамаскин [и др.]. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 672 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/211859>.

– Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010. – 500 с.

#### *Дополнительная литература*

– Основы молекулярной спектроскопии: учебное пособие для студентов вузов / Пентин Ю. А. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. – 398 с.

– Квантовая механика и квантовая химия: Учебник для химических факультетов университетов / Н. Ф. Степанов – М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001. – 518 с. URL: <http://sun.tsu.ru/limit/2016/000142590/000142590.djvu>.

– Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч. Учебник и практикум для академического бакалавриата / Н. Ф. Степанов – М.: Изд-во Юрайт, 2016. – 233 с.; 283 с.

– Беккер Ю. Спектроскопия (пер. с нем.) / Ю. Беккер – М.: Техносфера, 2009. – 528 с. URL: <https://www.iprbookshop.ru/12735.html>.

– Бейдер Р. Атомы в молекулах (пер. с англ.) / Р. Бейдер – М.: Мир, 2001. – 532 с.

– Основы коллоидной химии: учебное пособие / Б.Д. Сумм – М.: Академия, 2007. – 238 с.

– Физические методы исследования в химии: Учебник для студентов вузов / Л. В. Вилков [и др.]. – М.: Мир. 2003. – 683 с.

– Минкин В. И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В. И. Минкин [и др.] – М.: Химия, 1986. – 248 с.

– Методы статистической термодинамики в физической химии: Учебное пособие для хим. специальностей вузов / Н. А. Смирнова – М.: Высшая школа, 1982. – 455 с.

– Введение в электрохимическую кинетику: Учебное пособие для химических специальностей университетов / Б. Б. Дамаскин – М.: Высшая школа, 1983. – 400 с.

– Теория строения молекул (электронные оболочки): Учебное пособие для химических специальностей университетов и химико-технологических вузов / В. И. Минкин [и др.]. – М.: Высшая школа, 1979. – 406 с.

– Задачи по теории строения молекул: Учебное пособие для вузов / Б. Я. Симкин [и др.]. – Ростов н/Д: Феникс, 1997. – 270 с.

## **Раздел 2. Дополнительные вопросы\***

### **Область исследования: Процессы на границе раздела фаз**

Физическая и химическая адсорбция. Методы изучения адсорбции: статический и динамический. Мономолекулярная адсорбция. Уравнения изотерм адсорбции Лэнгмюра, Генри, Фрейндлиха, Темкина. Теория полимолекулярной адсорбции. Уравнение БЭТ, уравнение Арановича. Теплота адсорбции: интегральная и дифференциальная.

Методы определения теплот адсорбции. Методы определения площади поверхности твердых тел. Метод низкотемпературной адсорбции азота. Капиллярная конденсация и капиллярно-конденсационный гистерезис. Уравнение Кельвина. Связь формы петли гистерезиса с формой пор. Изучение пористой структуры твердых тел. Метод Брунауэра-Джойнера-Халенды. Особенности определения текстурных характеристик пористых координационных полимеров.

Кислотно-основные центры твердых тел. Применение неизотермических методов для оценки кислотно-основных центров твердых тел. Кинетика десорбции: уравнение Вигнера-Поляни. Экспериментальные методы определения порядка, энергии активации десорбции и частотного фактора. Характеристика кислотно-основных свойств поверхности оксидов алюминия (или иных оксидов, используемых в качестве сорбентов и носителей) методами ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов и индикаторным титрованием, сравнительная характеристика методов.

Факторы, влияющие на формирование двойного электрического слоя на поверхности оксида алюминия (или иных оксидов, используемых в качестве сорбентов и носителей катализаторов). Дзета-потенциал наночастиц.

#### **Рекомендуемая литература.**

– Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Н.: Наука, Сиб. Предприятие РАН, 1999. – 470 с.

– Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии: Пособие к спецпрактикуму по физико-химическим методам / Б. Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 22 с.

– Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.

– Химия привитых поверхностных соединений: Учебное пособие для вузов / Г. В. Лисичкин [и др.]. – М.: Физматлит, 2003. – 589 с.

– Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе / Е. А. Паукштис – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992. – 253 с.

Область исследования: **Механизмы сложных химических процессов. Динамика элементарного акта химических реакций.**

Общие характеристики каталитических процессов на поверхности гетерогенных катализаторов.

Стационарный и квазистационарный режимы катализа. Основные стадии каталитического процесса. Формальные кинетические модели. Механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда. Механизм Илея-Ридила. Двухстадийные кинетические модели. Ограничения кинетических моделей и некоторые примеры их применения. Кинетика сложных каталитических реакций по М. И. Темкину. Диффузионная кинетика. Внешняя и внутренняя диффузия. Каталитические реакции в нестационарном режиме. Кинетика и механизм элементарных актов на поверхности. Теория абсолютных скоростей и ее применение к катализу. Методы исследования переноса энергии в элементарном каталитическом акте.

Особенности кинетики процессов каталитического окисления. Окислительно-восстановительный механизм Марса-ван Кревелена. Реакции парциального и глубокого окисления органических веществ. Особенности использования гетерогенных катализаторов в жидкофазном окислении. Механизм Габера-Вейса. Гетеролитический и гомолитический механизм активации окислителя.

Кислотно-основный катализ, классификация кислотно-основных каталитических реакций. Функция кислотности для суперкислотных систем. Катализ кислотами и основаниями в неводных средах. Теория сольвосистем.

Теория Бренстеда (протолитическая). Электронная теория (Льюиса). Теория жестких и мягких кислот и оснований. Гетерогенный кислотно-основной катализ.

#### **Рекомендуемая литература.**

– Артемьев Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев [и др.] – СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 1999. – 304 с.

– Боресков Г.К. Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков – М.: Наука, 1986. – 304 с.

– Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.

– Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд – М.: Мир, 1984. – 520 с.

– Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов / Дж. Андерсон – М.: Мир, 1978. – 482 с.

#### **Область исследования: Процессы под действием внешних полей.**

Механизмы электрохимических процессов. Закономерности формирования и особенности строения границы раздела двух проводников. Детальное строение ДЭС, влияние ДЭС на процессы переноса носителей заряда. Перенапряжение, причины появления и способы управления явлением. Метод электрохимического импеданса и его использование для исследований процессов, протекающих на границах раздела фаз.

Явление фотокатализа: терминология и принцип действия. Требования, предъявляемые к фотокатализаторам. Ограничения фотокатализа. Положение валентной зоны и зоны проводимости полупроводников в качестве важного параметра для выбора фотокатализатора. Механизм фотокаталитического процесса: основные стадии, способы управления кинетикой протекающих стадий.

Конструирование гетеропереходов 1, 2 и 3 типа. Ключевые понятия, принципы построения, отличия. Z-схема. Механизм фоторазложения (на примере красителей Родамина Б, фенола и т.п.). Время жизни активных частиц и вероятность их взаимодействия с молекулами субстрата. Механизм образования активных частиц на границе раздела электрод/раствор при взаимодействии с молекулами воды, кислорода и органических соединений. Жертвенные реагенты в фотокаталитическом получении водорода.

#### **Рекомендуемая литература.**

– Багоцкий В. С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. – М.: Химия, 1988. – 399 с.

– Qu Y. Progress challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts / Y. Qu, X. Duan // Chem. Soc. Rev. – 2012. – № 42. – P. 2568 – 2580.

– Khan, M. Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis / Khan, M. M., Pradhan, D., Sohn, Y. – Springer, 2017. –Ch. 2: Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. – P. 19 – 39.

– Review on nanoscale Bi-based photocatalysts / R. He [et al.] // *Nanoscale Horiz.* – 2018. – V. – P. 464 – 504.

– Roland Marschall. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – V. 24. – P. 2421–2440.

– Heterojunction Photocatalysts / Jingxiang Low [et al.] // *Adv. Mater.* – 2017. – P. 1601694.

– Nanostructured materials for photocatalysis / Chunping Xu [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. – V. 48. – P. 3868—3902.

– Peng Zhou, Jianguo Yu, and Mietek Jaroniec, All-solid-state z-scheme photocatalytic systems. *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 4920–4935.

– Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges / Hua Tong [et al.] // *Adv. Mater.* – 2012. V. – 24. – P. 229–251.

– Fang W. A review on bismuth-based composite oxides for photocatalytic hydrogen generation / Fang W., Shanggua, W. // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2019. – V. 44. – P. 895–912.

– Zani L. Design of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> materials for photocatalytic hydrogen production: light and shadow / Lorenzo Zani, Michele Melchionna, Tiziano Montini, Paolo Fornasiero // *J. Phys. Energy.* – 2021. – V. 3. – P. 031001.

**Область исследования: Физико-химические основы синтеза материалов с заданными свойствами.**

Основные законы коллоидной химии. Принцип Веймарна. Классификация ультрадисперсных систем. Основные принципы золь-гель технологии. Взаимосвязь между условиями синтеза и свойствами материалов. Процессы зародышеобразования. Суммарная схема формирования текстуры материалов на примере силикагелей золь-гель методом. Особенности формирования ксерогелей, осаждаемых из алкоксидов металлов.

Наночастица и нанореактор. Виды нанореакторов. Общая классификация наноструктур. Общая характеристика методов синтеза наноматериалов. Микроэмульсии. Мицеллы: типы поверхностно-активных веществ, строение мицеллы, состояние фрустрации, равновесная форма мицеллярной поверхности. Механизм мицеллообразования. Солюбилизация. Нанореакторы на основе микроэмульсий. Основные типы реакций в микроэмульсиях. Нанореакторы на основе моно- и полимолекулярных слоев.

Внутренняя структура полимеров органической и неорганической природы. Теоретические и практические аспекты синтеза органических и неорганических макропористых монолитных систем. Микро- и макросинерезис. Фазовое



расслоение. Спинодальный распад. Монолиты с иерархической пористостью. Модификация поверхности оксидных монолитов.

Нульмерные нанореакторы: цеолиты, общая характеристика, строение, способы синтеза. Способы введения прекурсора для получения наноразмерных частиц. Одномерные нанореакторы и двумерные нанореакторы: особенности строения, свойства, способы получения, области применения.

Методы синтеза углеродных наноматериалов. Формы углерода. Фуллерены. Реакции гидрирования фуллеренов. Углеродные нанотрубки (УНТ). Методы получения углеродных наноматериалов: дуговой синтез, лазерный синтез, пиролизные способы синтеза. Способы очистки и выделения УНТ. Основные подходы к созданию композитных материалов на основе УНТ. Углеродные нановолокна. Общая характеристика: особенности структуры, химические, физические и прочностные свойства нановолокон. Общая характеристика способов получения углеродных нановолокон. Получение и модифицирование производных графена.

Структура мелалл-органических координационных полимеров (МОКП). Влияние условий синтеза на свойства МОКП. Композитные материалы на основе МОКП (МОКП/углерод, углеродные нанотрубки, активированный уголь, графеноксид), применение композитных материалов на основе МОКП. Основные методы инкапсуляции металлических наночастиц в МОКП, их применение в качестве катализаторов. Управление свойствами МОКП путем пост- и пресинтетической модификации полимера.

Импульсная лазерная абляция (ИЛА) в жидкости как метод синтеза наночастиц. Общая схема синтеза наночастиц методом ИЛА в жидкости. Тепловая модель лазерной абляции при наносекундных лазерных импульсах. Фазовая диаграмма ИЛА твердого вещества. Критерии термальных и не термальных процессов. Образование ударной волны и квантационного пузырька. Осцилляция пузырька. Формирование нанокластеров. Рост кластеров в расширяющемся паре. Химические реакции в процессе ИЛА. Вторичные взаимодействия лазерного излучения с образованными наночастицами.

Методы исследования коллоидных растворов (оптические и электрокинетические). Взаимодействие света с твердым телом. Электроосмос и электрофорез.

Теоретические основы методов РСА, в том числе рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной, рентгенофотоэлектронной и Оже-спектроскопии; теоретические основы методов просвечивающей и растровой электронной микроскопии; а также методов молекулярной спектроскопии: ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, электронной спектроскопии диффузного отражения.

Основы люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Диаграмма Яблонского. Спектры поглощения, возбуждения и испускания.

Термический анализа материалов. Методика и техника эксперимента, интерпретация данных.

### Рекомендуемая литература.

- Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 413 с.
- Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: МГУ, 2003. – 287с.
- Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова [и др.] – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 207с.
- Суздаев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев – М.: Комкнига, 2006. – 529с.
- Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.] – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528с.
- Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных реакторов. // Успехи химии, 2004. – Т.73. - №9. – с. 974-998.
- Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты // Успехи химии, 2000. – Т.69. - №1. – с.60-89.
- Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии, 2000. – Т.69. - №1. – с.41-59.
- Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии, 2001. – Т.70. - №4. – с.307-329.
- Изаак Т.И., Водянкина О.В. Макропористые монолитные материалы. Синтез, свойства, применение. // Успехи химии, 2009. – Т.78. - №1. – с.80-92.
- Metal-Organic Frameworks. Applications in Separations and Catalysis. – Wiley-VCH, 2018.
- Torbina et al., Ag-based catalysts in heterogeneous selective oxidation of alcohols: A review // Catalysts, 2018. – Vol. 8, issue - 10,11, 447.
- Булгаков А.В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / А.В. Булгаков [и др.] – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. – 462 с.
- Zhang, D. Perspective on How Laser-Ablated Particles Grow in Liquids. / D.Zhang, J.Liu, C. Liang // Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2017. – Vol. 60, № 7. – P. 1–17.
- Yan, Z. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostucture generation / Z.Yan, D.B.Chrisey // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2012. – Vol. 13, № 3. – P. 204–223.
- Yang, G.W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals / G.W. Yang // Progress in Materials Science, 2007. – Vol. 52. – P. 648–698.
- Термический анализ: учебник и практикум для вузов / В. А. Новоженев [и др.] – М.: Издательство Юрайт, 2020. – 440 с.

Область исследования: **Межмолекулярные и межчастичные взаимодействия в конденсированной фазе.**

Общая теория переходного состояния. Изменение потенциальной энергии системы в ходе реакции. Координата реакции. Детальная теория переходного состояния. Теоретические основы детальной теории переходного состояния. Обоснованность детальной теории переходного состояния.

Состав переходного состояния. Лимитирующее переходное состояние или лимитирующие переходные состояния. Параллельные переходные состояния.

Продвижение от реагентов к переходному состоянию. Продвижение от переходного состояния к продуктам реакции. Принцип Кертвина. Проблема стехиометрического включения растворителей в переходное состояние. Энтропия активации.

Основы вычислительных методов в химии. Разделение электронного и ядерного движений в молекулах. Метод молекулярных орбиталей. Метод Хартри-Фока. Наборы базисных функций. Электронная плотность, порядки связей, заряды на атомах, поляризуемость. Теория функционала плотности. ППЭ многоатомной молекулы. Классификация стационарных точек на ППЭ. Путь химической реакции. Модели сольватации.

Основы работы с программой GAUSSIAN. Расчет энергии молекулы для фиксированной конфигурации. Оптимизация структуры атомно-молекулярной системы. Расчет частот нормальных колебаний и термодинамических свойств молекулы. Поиск переходных состояний и расчет пути химической реакции.

Методы исследования и идентификации органических соединений. ЯМР спектроскопия. Принципы и условия ЯМР. Химический сдвиг сигналов ЯМР. Спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность сигналов ЯМР. Применение спектроскопии ЯМР. Техника и методики спектроскопии ЯМР.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры поглощения двухатомных молекул. Правила отбора. Колебательно-вращательный ИК-спектр двухатомной молекулы. Колебания многоатомных молекул. Правила отбора. Применение ИК-спектроскопии. Факторы, влияющие на ИК-спектры.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Модель КР. Колебательные спектры КР, правила отбора. Поляризация в спектрах КР. Применение метода КР. Использование фундаментальных частот для расчета термодинамических функций веществ.

Спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра. Закон Бугера-Ламберта-Бера.

#### **Рекомендуемая литература.**

– Гамет Л. Основы физической органической химии / Л. Гамет – М: Изд-во: «Мир», 1972. – 534 с.

– Эйринг Г. Основы химической кинетики / Г. Эйринг [и др.] – М: Изд-во: «Мир», 1983. – 528 с.

- Лейдлер К. Кинетика органических реакций / К. Лейдлер – М: Изд-во: «Мир», 1966. – 346 с.
- Пентин Ю. А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю. А. Пентин [и др.] – М.: Изд-во: «Мир» Бином, 2008. – 392 с.
- Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии / Л.В. Вилков [и др.] – М: Изд-во МГУ. Ч.1,1987. Ч.2,1989.
- Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия: Учебник / Л.В. Вилков [и др.] – М.: Высш. шк., 1987. – 366 с.
- Драго Р. Физические методы в химии: В 2 т. / Р. Драго – М.: Мир, 1981.
- Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView М: Изд-во «СОЛОН-ПРЕСС», 2011. – 218 с.
- Вычислительные методы в химии: лабораторные работы. Учебно-методическое пособие / А. В. Фатеев [и др.]. – Томск : Изд-во ТГУ, 2021. – 103 с.  
URL: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/koha:000566952>.

*\*Перечень дополнительных вопросов может быть расширен в соответствии с темой подготавливаемой кандидатской диссертации на основании дополнительной программы, составленной научным руководителем, обсужденной на заседании кафедры физической и коллоидной химии и утвержденной на заседании ученого совета химического факультета (Приложение 1).*

#### **4. Пример экзаменационного билета**

##### ***Экзаменационный билет № 1***

##### *Вопросы основной программы*

1. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

2. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

3. 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.

##### *Вопросы дополнительной программы*

4. Особенности кинетики процессов каталитического окисления. Окислительно-восстановительный механизм Марса-ван Кревелена.

5. Теоретические основы методов РСА, в том числе рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной, рентгенофотоэлектронной и Оже-спектроскопии.

**Пример индивидуальной дополнительной программы**

**Индивидуальная дополнительная программа**  
для сдачи кандидатского экзамена  
по специальности 1.4.4

Физическая химия

наименование специальности

аспиранта/соискателя кафедры

Физической и коллоидной химии

**Ф.И.О.**

Тема  
диссертации:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Составитель программы:**

Научный  
руководитель:

Ф.И.О

\_\_\_\_\_

ученая степень, ученое звание,

Зав. кафедрой:

**Согласовано:**

Руководитель ОП:

\_\_\_\_\_

ученая степень, ученое звание, Ф.И.О

\_\_\_\_\_

ученая степень, ученое звание, Ф.И.О

Дополнительная программа утверждена на заседании Совета химического факультета

Протокол № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Председатель Совета  
факультета

\_\_\_\_\_

ученая степень, ученое звание, Ф.И.О