

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

Химический факультет



УТВЕРЖДАЮ

И.О. декана химического факультета

А.С. Князев

« 28 » января 2025г.

ПРОГРАММА
вступительного испытания по специальной дисциплине
соответствующей научной специальности программы подготовки научных и
научно-педагогических кадров в аспирантуре
1.4.4. Физическая химия

Томск - 2025

Авторы-разработчики:

О.В. Водянкина, д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии
Т.В. Меньщикова, к. ф.-м. н., доцент кафедры физической и коллоидной химии
А.С. Савельева, к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии
Н.В. Дорофеева, к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии

Согласовано:

Руководитель ОП



подпись

О.В. Водянкина

1. Общие положения

1.1. Программа вступительного испытания по специальной дисциплине соответствующей научной специальности программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре 1.4.4. Физическая химия (далее – Программа) сформирована на основе требований федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования к программам магистратуры (специалитета) по соответствующим направлениям (специальностям) подготовки. Программа разработана для поступления на обучение в аспирантуру НИ ТГУ.

Программой устанавливается:

- форма, структура, процедура сдачи вступительного испытания;
- шкала оценивания;
- максимальное и минимальное количество баллов для успешного прохождения вступительного испытания;
- критерии оценки ответов.

Вступительное испытание проводится на русском языке или на английском языке для абитуриентов из стран дальнего зарубежья, поступающих на программу, реализуемую на английском языке.

Форма, процедура сдачи вступительного испытания, а также шкала оценивания и критерии оценки ответов экзаменуемого, установленные Программой, не зависят от языка проведения вступительного испытания.

1.2. Организация и проведение вступительного испытания осуществляется в соответствии с Правилами приема, утвержденными приказом ректора НИ ТГУ, действующими на текущий год поступления.

1.3. По результатам вступительного испытания, поступающий имеет право подать на апелляцию о нарушении, по мнению поступающего, установленного порядка проведения вступительного испытания и (или) о несогласии с полученной оценкой результатов вступительного испытания в порядке, установленном Правилами приема, действующими на текущий год поступления.

2. Форма, структура, процедура, программа вступительного испытания и шкала оценивания ответов

2.1. Вступительное испытание по специальной дисциплине проводится в форме письменного экзамена в соответствии с перечнем тем и (или) вопросов, установленных данной Программой.

Структура экзамена:

Экзамен проводится письменно по экзаменационным билетам, включающим 2 теоретических вопроса по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (п.2.4) и 2 задачи, связанные с направленностью программы подготовки в аспирантуре.

2.2. Процедура проведения экзамена представляет собой сдачу экзамена в очной форме и (или) с использованием дистанционных технологий (при условии идентификации поступающих при сдаче ими вступительных испытаний):

1) очно и дистанционно; 2) только дистанционно; 3) только очно.

Для дистанционных вступительных испытаний используются платформа «Среда электронного обучения iDO» и другие программы для организации видеоконференций. Для наблюдения за участниками экзамена и идентификации их личности в НИ ТГУ создана система прокторинга. Проктор (наблюдатель) перед началом каждого экзамена при помощи веб-камеры поступающего проводит инструктаж и собеседование по вопросам организации и проведения экзамена, идентификацию личности путем сравнения фото в паспорте и лица сдающего (поступающий показывает в веб-камеру свой паспорт в развернутом виде рядом со своим лицом).

Видео, транслируемое с веб-камеры участника экзаменов, доступно проктору для наблюдения и записывается на сервер для дальнейшего просмотра при возникновении спорных ситуаций.

2.3. Результаты проведения вступительного испытания оформляются протоколом, в котором фиксируются вопросы экзаменаторов к поступающему. На каждого поступающего ведется отдельный протокол.

2.4. Программа экзамена.

Примерный перечень тем и вопросов для подготовки к сдаче экзамена и формирования билетов:

1. Квантовая химия

Электрон – волна и частица: Волна Дэ Бройля. Принцип суперпозиции (наложения) состояний. Принцип неопределенности. Уравнение Шредингера. Оператор. Собственные функции. Спектры операторов. Свойства квантово-механических операторов.

Движение электрона в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Частица и одномерный потенциальный барьер (туннельный эффект). Гармонический осциллятор. Квантовые числа и их физический смысл.

Вариационный метод Ритца. Детерминант Слэтера. Метод Хартри – Фока.

Классификация атомных состояний многоэлектронных атомов. Электронные термы и конфигурации. Теория возмущений: стационарная теория возмущений. Электронные, колебательные и вращательные состояния молекул. Приближение Борна-Оппенгеймера.

Иерархия методов квантовой химии. МЕТОД *ab initio*. Вид аналитических базисных функций. Базисные наборы. π -электронное приближение. Метод Хюккеля. Теория функционала плотности (ТФП). Приближение локальной плотности (LDA). Обобщенно-градиентное приближение (GGA).

2. Химическая термодинамика

Основные понятия и определения химической термодинамики. Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы (нулевой закон термодинамики). Постулат о равновесии. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы. Уравнения состояния. Уравнения состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия.

Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплоты сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно - Клаузиуса. Энтропия как функция состояния. Зависимость энтропии от температуры, давления, объема. Изменение энтропии индивидуальных веществ в различных процессах, при фазовых превращениях и при смешении идеальных газов. Абсолютная энтропия вещества. Расчет абсолютной энтропии вещества при заданной температуре. Расчет изменения энтропии в химических реакциях при заданной температуре.

Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование для вывода различных термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

Свойства термодинамических потенциалов. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерии самопроизвольного и не самопроизвольного протекания процессов.

Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Химический потенциал. Стандартный химический потенциал. Способы вычисления изменений химического потенциала. Химический потенциал идеального и неидеального газов.

3. Статистическая термодинамика и термодинамика неравновесных процессов

Механическое описание молекулярной системы. Микро- и макро состояния системы. Термодинамическая вероятность. Законы распределения Максвелла и

Максвелла-Больцмана. Основные постулаты статистической термодинамики. Их использование для вычисления средних скоростей идеальных газов и заполнения энергии в молекулах.

Статистические средние значения микроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Метод функций распределения для канонического и микроканонического ансамблей.

Каноническая функция распределения Гиббса. Статистические выражения для основных термодинамических функций – внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Статистические расчеты энтропии, формула Больцмана.

Молекулярная сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии, и теплоемкости, обусловленные поступательным движением.

Сумма по состояниям для электронного движения.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением.

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

4. Химическое равновесие

Краткая характеристика химического равновесия. Закон действующих масс, термодинамический вывод. Термодинамическая (стандартная) и эмпирические константы химического равновесия. Способы выражения состава равновесной смеси, соотношения между эмпирическими константами равновесия K_p , K_c , K_x . Связь термодинамической константы равновесия K° с эмпирическими (концентрационными) константами равновесия для реакций между веществами в состоянии идеального газа. Расчет равновесных концентраций. Гетерогенное химическое равновесие.

Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа (вывод и анализ). Термодинамическое обоснование направления химической реакции. Уравнение стандартного химического сродства. Комбинирование уравнений. Нахождение константы равновесия.

Уравнение изобары и изохоры химической реакции (вывод и анализ). Интегрирование уравнения Вант-Гоффа. Влияние температуры на положение равновесия. Расчет среднего и истинного теплового эффекта химической реакции на основании зависимости константы равновесия от температуры. Зависимость логарифма константы равновесия ($\ln K_p$) от обратной температуры для экзотермической и эндотермической реакций.

Принцип Ле-Шателье. Смещение равновесия.

Химическое равновесие и тепловой закон Нернста. Следствия из закона Нернста. Изменение теплоемкости и энтропии при 0 К. Значение постоянной при интегрировании уравнения изобары для кристаллических веществ и реакций, протекающих в газовой фазе.

Вычисление изобарного потенциала и констант равновесия по справочным данным о константах равновесия реакций образования соединений из простых веществ. Методы приближенного расчета равновесий. Расчет изменения теплоемкости по приближению Улиха. Расчет изменения изобарного потенциала и константы равновесия по методу Темкина-Шварцмана. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия с помощью функций приведенной энергии Гиббса.

5. Фазовые равновесия

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, составляющего вещества системы, степени свободы. Гетерогенные химические равновесия и особенности их термодинамического описания. Правило фаз Гиббса.

Фазовые переходы 1-го рода. Изменение термодинамических характеристик (химический потенциал, энтропия, теплоемкость) при фазовых переходах 1-го рода. Вывод и анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Интегральные формы уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов плавления, испарения, возгонки – фазовых переходов 1-го рода.

Фазовые переходы 2 рода. Изменение термодинамических характеристик (химический потенциал, энтропия, теплоемкость) при фазовых переходах 2-го рода.

Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Изменение химического потенциала при фазовых переходах в однокомпонентной системе. Диаграмма состояния воды. Энантиотропные фазовые переходы. Диаграмма состояния серы. Монотропные фазовые переходы и диаграмма состояния фосфора.

Двухкомпонентные системы. Объемная диаграмма состояния 2-х компонентной системы с простой эвтектикой. Правило рычага (отрезков).

Бинарные системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно (без разложения). Диаграмма состояния 2-х компонентных систем с химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно (с разложением).

Твердые растворы. Системы, образующие твердые растворы с неограниченной взаимной растворимостью. Двухкомпонентные системы, образующие твердые растворы с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии.

6. Термодинамика растворов

Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Межмолекулярные взаимодействия в растворах.

Термодинамическое условие образования растворов. Термодинамика смешения. Энергия Гиббса и энтропия смешения. Теплоты растворения. Активность и коэффициент активности компонентов в растворе.

Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Обобщенное уравнение Гиббса-Дюгема.

Равновесие жидкость – пар для идеального раствора. Закон Рауля. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Причины отклонения от закона Рауля.

Коллигативные свойства растворов. Температура кипения и замерзания идеального раствора. Термодинамические причины изменения температур кипения и замерзания растворов. Осмотическое давление идеального раствора. Термодинамика осмотического давления.

Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах с неограниченной растворимостью жидкостей друг в друге. Равновесные составы пара и жидкости. Вывод уравнения линии пара и жидкости. Азеотропы.

Равновесие жидкость – жидкость в двухкомпонентных системах. Равновесие раствор – пар для ограниченно растворимых друг в друге жидкостей. Гетероазеотропы. Диаграммы: давление – состав и температура кипения – состав.

Равновесие жидкий раствор – пар в системах с взаимно нерастворимыми жидкостями. Диаграммы: давление-состав, температура кипения – состав.

7. Химическая кинетика

Химическая кинетика. Основные понятия химической кинетики. Скорость химической реакции. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Порядок и молекулярность. Кинетика односторонних реакций 0-го, 1-го, 2-го, n-го порядка.

Методы определения порядка химической реакции. Интегральный и дифференциальный методы. Метод Вант-Гоффа. Графический вариант метода Вант-Гоффа.

Сложные химические реакции. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

Влияние температуры на скорость химических реакций. Основные положения теории Аррениуса. Уравнение Аррениуса, его формы. Связь между энергией активации и тепловым эффектом реакции. Понятие истинной и кажущейся энергии активации. Способы определения опытной энергии активации.

Теория активных соударений (ТАС). Основные положения. Понятие среднего объема сферы и числа столкновений. Учет сил притяжения и отталкивания (понятие эффективного диаметра столкновений). Причины отклонения теоретических значений константы скорости от экспериментальных (стерический фактор). Недостатки ТАС.

Теория активированного комплекса (ТАК). Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность

потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации. Уравнение Лондона. Полуэмпирическая формула Морса. Понятие координаты реакции. Задачи, решаемые при построении поверхности потенциальной энергии.

Вывод основного уравнения ТАК. Основные положения: понятие адиабатного элементарного акта. Скорость перехода активированного комплекса через потенциальный барьер. Уравнение Эйринга. Понятие трансмиссионного коэффициента.

Термодинамический аспект ТАК. Физический смысл стерического множителя.

Кинетика реакций в растворах. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Кинетика ионных реакций в растворах. Первичный и вторичный солевые эффекты.

8. Катализ

Основные определения. Роль катализа в химии. Классификация катализаторов и каталитических процессов. Основные характеристики катализаторов: активность, селективность.

Кинетика гомогенных каталитических реакций. Снижение энергии активации при каталитических процессах. (Стадийная и ассоциативная схемы катализа).

Время жизни и регенерация катализаторов. Яды и активаторы. Модифицирование катализаторов. Компенсационный эффект.

10. Электрохимия и электропроводность

Электропроводность растворов электролитов. Причины электролитической диссоциации: ионофоры и ионогены, распределение ионов в растворе. Основные положения теории Аррениуса (степень диссоциации, константа диссоциации, изотонический коэффициент (i)). Недостатки классической теории ЭД.

Активность. Средний ионный коэффициент активности. Сильные и слабые электролиты. Правило ионной силы Льюиса и Рендала. Электростатическая теория сильных электролитов (Теория Дебая-Гюккеля): модель раствора. Основные положения теории Дебая-Гюккеля. Теоретический расчет коэффициента активности на основании теории Дебая-Гюккеля. Умеренно-концентрированные и концентрированные растворы (II и III приближения теории Дебая-Гюккеля). Ионная ассоциация в растворах электролитов.

Электропроводность электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Формула Кольрауша. Методика определения электропроводности. Подвижность ионов. Закон Кольрауша.

Аномальная подвижность H^+ и OH^- : теория Бернала и Фаулера. Числа переноса. Схема Гитторфа. Методы определения чисел переноса: метод Гитторфа, метод движущейся границы. Электрофоретический и релаксационный эффекты.

Равновесные свойства межфазных заряженных границ. Строение границы раздела «электрод-раствор»: модель Гельмгольца, строение ДЭС в отсутствии и

присутствии специфической адсорбции. Причины возникновения двойного электрического слоя. Гальванический элемент. Обратимые и необратимые гальванические элементы.

Уравнение Нернста. Типы электродов и гальванических цепей. Диффузионный потенциал. Цепи с переносом и без переноса.

Кинетика электрохимических процессов. Концентрационная поляризация. Электрохимическая поляризация. Напряжение разложения. Перенапряжение.

Основная литература

1. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. М.: Изд-во Бином. Лаборатория знаний, 2012. 520 с.

2. Герасимов Я.И. Курс физической химии: Учебное пособие для студентов химических факультетов университетов. Т. 1 / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е. Н. Еремин и др. М.: Химия, 1964. 624 с.: ил.. URL: <http://sun.tsu.ru/limit/2016/000076302/000076302.pdf>.

3. Герасимов Я.И. Курс физической химии: Учебное пособие для студентов химических факультетов университетов. Т. 2 / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др. М.: Химия, 1973. 623 с.: ил.. URL: <http://sun.tsu.ru/limit/2016/000048694/000048694.djvu>.

4. Краснов К.С. Физическая химия: Учебник для вузов: В 2 кн. Кн. 1 / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. М. : Высшая школа, 2001. 511 с.

5. Краснов К.С. Физическая химия: Учебник: В 2 кн. Кн. 2 / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. М. : Высшая школа, 2001. 318 с.

6. Стромберг А.Г. Физическая химия: учебник для студентов вузов по химическим специальностям / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. М.: Высшая школа, 2006. 526 с.

7. Борщевский А.Я. Физическая химия. Том 2. Статистическая термодинамика: учебник / А.Я. Борщевский. М: Инфра-М, 2017. 383 с. URL: <https://znanium.com/catalog/product/543170>.

8. Романовский Б. В. Основы химической кинетики: учебник / Б.В. Романовский. – М. : Экзамен, 2006. 415 с.

9. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2013. – 504 с.

10. Эткинс П. Физическая химия : в 3 ч.. Ч. 1 / П. Эткинс, Дж. де Паула ; пер. с англ. И. А. Успенской, В. А. Иванова ; под ред. В. В. Лунина, О. М. Полторака. М. : Мир, 2007. 494 с.

11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1984.

12. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.

Дополнительная литература

1. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем /Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 331 с.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
<http://sun.tsu.ru/limit/2016/000056936/000056936.djvu>
3. Мухленов И.П. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. 272 с.
4. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
<http://sun.tsu.ru/limit/2016/000343275/000343275.pdf>
5. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002. 413 с.

Примеры экзаменационных билетов:

**Национальный исследовательский
Томский государственный университет
Химический факультет
ВСТУПИТЕЛЬНЫЙ ЭКЗАМЕН**

по направлению подготовки 1.4.4 Физическая химия

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ № 1

1. Термохимия. Теплоты химических реакций. Термохимические уравнения. Закон Гесса.
2. Вывод основного уравнения ТАК. Основные положения: понятие адиабатного элементарного акта. Скорость перехода активированного комплекса через потенциальный барьер. Уравнение Эйринга. Понятие трансмиссионного коэффициента.
3. При изучении газофазной реакции разложения N_2O_4 до NO_2 при температуре $1^\circ C$ получено значение константы скорости $k = 4.5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Энергия активации реакции составляет 58 кДж/моль . При какой температуре константа скорости будет иметь значение $1.0 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$?
4. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов HCl , $NaCl$, CH_3COONa при $25^\circ C$ равна, соответственно, 425.0 , 128.1 , $91.0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора CH_3COOH при $25^\circ C$?

Руководитель ОП

О.В. Водянкина

2.5. Шкала оценивания ответов на экзамене:

неудовлетворительно	удовлетворительно	хорошо	отлично
до 59 баллов	60 – 75 баллов	76 – 84 баллов	85 – 100 баллов

Общая продолжительность экзамена составляет 45 минут.

Максимальное количество баллов за экзамен – 100. Минимальное количество баллов для успешного прохождения экзамена – 60. Поступающий, набравший менее 60 баллов за экзамен, не может быть зачислен в аспирантуру.

Теоретические вопросы билета оцениваются баллами от 0 до 35, практические – от 0 до 15. Общий балл за экзамен определяется как сумма полученных баллов в соответствии с таблицей критериев оценки ответов. Вклад оценки теоретических вопросов в общий балл должен составлять не менее 75%.

Таблица критериев оценки устных и письменных ответов

Вид деятельности		
Оценка	Балл	Уровень владения темой
неудовлетворительно	до 59	Неполный и поверхностный ответ на теоретические вопросы. Существенные ошибки в практической части и/или отсутствие решения задач.
удовлетворительно	60-75	Недостаточно полный объем ответа на теоретические вопросы, наличие ошибок и некоторых пробелов в знаниях при ответе на теоретические вопросы. В практической части отсутствуют существенные ошибки, продемонстрировано знание основных формул и законов.
хорошо	76-84	Правильный и достаточно полный ответ на теоретические вопросы, не содержащий существенных ошибок. Практические задачи решены полностью. Оценка может быть снижена за отдельные несущественные ошибки.
отлично	85-100	Полный безошибочный ответ с правильным применением понятий и определений. Свободное оперирование всеми разделами физической химии. Практические задачи решены полностью.

Вступительное испытание проводится экзаменационной комиссией, действующей на основании приказа ректора.

Итоговая оценка за экзамен определяется как средний балл, выставленный всеми членами экзаменационной комиссии.