

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Декан _____ Маркин А.В.
« ____ » _____ 20__ г.

**Программа вступительного испытания в аспирантуру
по специальной дисциплине**

Научная специальность:
1.4.4 Физическая химия

Нижний Новгород
2022 год

1. Структура вступительного испытания

Вступительное испытание по специальной дисциплине состоит из двух частей: экзамена по специальной дисциплине (оценивается по 10-балльной шкале) и собеседования по тематике предполагаемого диссертационного исследования (оценивается по 10-балльной шкале).

Программа вступительного испытания сформирована на основе ФГОС ВО магистратуры и/или специалитета по соответствующим направлениям/специальностям.

2. Процедура проведения вступительного испытания

Экзамен по специальной дисциплине принимается устно по билетам. Каждый билет содержит 2 вопроса.

Собеседование по тематике предполагаемого диссертационного исследования проводится на основе подготовленного поступающим реферата.

3. Содержание вступительного испытания

3.1. Содержание экзамена по специальной дисциплине

Вопросы к экзамену:

Химическая термодинамика

1. 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.
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.
3. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно - Клаузиуса. Различные шкалы температур.
4. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.
5. Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.
6. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.
7. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые G - и m -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла - Больцмана.
8. Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.
9. 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.

10. Приближение "жесткий ротатор - гармонический осциллятор". Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.
11. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.
12. 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.
13. 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.
14. Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена - Энскога.
15. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.
16. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.
17. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса - Дюгема.
18. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.
19. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.
20. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса.
21. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса - Коновалова. Азеотропные смеси.
22. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.
23. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.
24. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.
25. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра - Эммета - Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

26. Хроматография, различные ее типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).
27. 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.
28. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.
29. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса - Оствальда - Фрейндлиха).
30. 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.
31. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.
32. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

Кинетика химических реакций

33. 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.
34. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна - Темкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса - Ментен.
35. 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.
36. Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.
37. 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).
38. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.
39. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермический пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

40. Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца - Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.
41. 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.
42. Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана - Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.
43. Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.
44. Фотохимические и радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна - Штарка.
45. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи - Чапмена - Грэма.
46. Электрокапиллярные явления, уравнение Липпмана.
47. Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.
48. Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.
49. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.
50. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.
51. Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.
52. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.
53. 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.
54. Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.
55. Основные промышленные каталитические процессы.

3.2. Требования к реферату по специальной дисциплине

Реферат по специальной дисциплине должен показать исследовательский потенциал абитуриента, его подготовленность к выполнению научно-исследовательской программы аспирантуры.

Объем реферата не должен превышать 10 страниц машинописного текста через 1,5 интервала, шрифт Times New Roman, номер 14; размеры полей: верхнее и нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое – 1,0 см, выравнивание по ширине.

Реферат должен содержать краткий обзор литературы (состояние вопроса) по предмету исследования, формулировку и обоснование проблемы: ее актуальность, фундаментальные и прикладные аспекты, степень разработанности.

В текст реферата могут быть включены схемы, таблицы, рисунки, приложения.

Структура реферата:

- титульный лист (см. Приложение);
- введение (актуальность, цель, задачи, методы исследования);
- проблемы исследования, ожидаемые результаты;
- заключение (выводы);
- список литературы;
- список опубликованных и направленных в печать статей, и материалов (при наличии).

В реферате автор должен показать знание текущего состояния исследований в выбранной научной области, умение анализировать литературные источники, делать выводы о перспективах предполагаемого исследования.

Реферат представляется в экзаменационную комиссию в сроки и по адресам, указанным в расписании вступительных испытаний, опубликованном на сайте <http://priem-phd.unn.ru/>.

4. Описание шкал оценивания

Экзамен по специальной дисциплине оценивается по 10-балльной шкале.

Собеседование по тематике предполагаемого диссертационного исследования на основе подготовленного поступающим реферата оценивается по 10-балльной шкале.

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение каждой части вступительного испытания, устанавливается равным 6 баллам. Результирующая оценка за вступительное испытание по специальной дисциплине складывается из оценки за экзамен по специальной дисциплине и оценки за собеседование по тематике предполагаемого диссертационного исследования на основе подготовленного поступающим реферата.

Шкала оценивания экзамена по специальной дисциплине

Оценка, баллы	Уровень подготовленности, характеризуемый оценкой
1	Нет ответа.
2	Нет понимания предмета.
3	Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос даже с помощью преподавателя.
4	Ответ с 3-мя и более грубыми ошибками, много неточностей, знания несистематические. Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос.
5	Ответ с 2-мя грубыми ошибками, много неточностей, знания несистематические. Отсутствие правильной формулировки ответа на вопрос даже с помощью преподавателя.
6	В целом положительный ответ с 3-4 незначительными ошибками. Умение с помощью преподавателя схематично, но правильно сформулировать ответ на поставленный вопрос.
7	В целом хороший ответ с несколькими незначительными ошибками, умение сопоставить теоретические знания. Умение правильно сформулировать ответ на поставленный вопрос. Владение информацией как минимум из одного источника основной литературы.

8	В целом полный ответ, демонстрирующий уверенные знания, с некоторыми неточностями, умение сопоставить теоретические знания. Свободное владение информацией из нескольких источников основной литературы.
9	Полный развернутый ответ, демонстрирующий системные знания, умение сопоставить теоретические знания, свободное владение информацией из нескольких источников основной и дополнительной литературы.
10	Полный развернутый ответ, демонстрирующий системные знания, умение сопоставить теоретические знания, свободное владение информацией из нескольких источников основной и дополнительной литературы. Иллюстрация ответа дополнительными примерами из собственных наблюдений и дополнительных источников информации.

Шкала оценивания собеседования на основе реферата

Оценка, баллы	Уровень подготовленности, характеризуемый оценкой
1	Содержание не соответствует теме реферата, материал не систематизирован и не структурирован, основные понятия проблемы не раскрыты; в постановке проблемы нет самостоятельности; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, сопоставлять различные точки зрения по рассматриваемому вопросу, аргументировать основные положения и выводы; неправильно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
2	Содержание не соответствует теме реферата, материал плохо систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы не раскрыты; в постановке проблемы нет самостоятельности; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, сопоставлять различные точки зрения по рассматриваемому вопросу, аргументировать основные положения и выводы; неправильно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
3	Содержание не соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован с недочетами, основные понятия проблемы раскрыты не полностью; в постановке проблемы отсутствует самостоятельность; правильно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
4	Содержание соответствует теме реферата, но основные понятия проблемы не раскрыты; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, нет ссылок на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
5	Содержание соответствует теме реферата, но основные понятия проблемы не раскрыты; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы не продемонстрировано умение обобщать, небрежно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
6	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты; правильно оформлены ссылки на литературу; отсутствует культура изложения и оформления текста реферата
7	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты; правильно

	оформлены ссылки на литературу; продемонстрирована культура изложения и оформления текста реферата
8	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты; в постановке проблемы присутствует новизна; правильно оформлены ссылки на литературу; продемонстрирована культура изложения и оформления текста реферата
9	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты полностью и глубоко; в постановке проблемы присутствует новизна; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы продемонстрировано умение обобщать, аргументировать основные положения и выводы; правильно оформлены ссылки на литературу; продемонстрирована культура изложения и оформления текста реферата
10	Содержание соответствует теме реферата, материал систематизирован и структурирован, основные понятия проблемы раскрыты полностью и глубоко; в постановке проблемы присутствует новизна и самостоятельность; в формулировании нового аспекта выбранной для анализа проблемы продемонстрировано умение обобщать, сопоставлять различные точки зрения по рассматриваемому вопросу, аргументировать основные положения и выводы; правильно оформлены ссылки на литературу; продемонстрирована культура изложения и оформления текста реферата

5. Источники для подготовки к экзамену

а) основная литература:

1. Еремин, В.В. Основы общей и физической химии [Текст]: Учебное пособие для студентов вузов, изучающих дисциплину «Химия», по направлению подготовки ВПО 011200 / В.В. Еремин, А.Я. Борщевский. – Долгопрудный: Интеллект, 2012. – 848 с.
2. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия [Текст]: Учебник по направлению 510500 «Химия» и специальности 011000 «Химия» / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
3. Карякин, Н.В. Основы химической термодинамики [Текст]: Учебное пособие / Н.В. Карякин. – М.: Академия, 2003. – 462 с.
4. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики [Текст]: Учебник для химических факультетов университетов / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

б) дополнительная литература:

1. Борщевский, А.Я. Физическая химия. Том 1. Общая и химическая термодинамика [Электронный ресурс]: Учебник / А.Я. Борщевский. – М.: ИНФРА-М, 2017. – 606 с. Режим доступа: <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=543133>.
2. Борщевский, А.Я. Физическая химия. Том 2. Статистическая термодинамика [Электронный ресурс]: Учебник / А.Я. Борщевский. – М.: ИНФРА-М, 2017. – 383 с. Режим доступа: <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=543170>.
3. Еремин, В.В. Основы физической химии. Часть 1 [Текст]: Учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности 011000 «Химия» / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 320 с.
4. Еремин, В.В. Основы физической химии. Часть 2 [Текст]: Учебное пособие для

- студентов вузов, обучающихся по специальности 011000 «Химия» / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 263 с.
5. Колесников, И.М. Сборник задач по термодинамике физико-химических процессов. Том 1 [Текст]: Учебное пособие / И.М. Колесников, И.А. Семиохин, В.А. Винокуров, С.И. Колесников. – М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 482 с.
 6. Байрамов, В.М. Основы электрохимии [Текст]: Учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности 011000 «Химия» и направлению 510500 «Химия» / В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2005. – 240 с.
 7. Карякин, Н.В. Физическая химия. Задачи и упражнения с решением. Часть 1 [Текст]: Учебное пособие / Н.В. Карякин, Э.А. Артемова, М.Н. Климова, П.Н. Николаев, В.П. Нистратов, В.П. Сергеева, Б.И. Тарунин. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 1994. – 140 с.
 8. Карякин, Н.В. Физическая химия. Задачи и упражнения с решением. Часть 2 [Текст]: Учебное пособие / Н.В. Карякин, Э.А. Артемова, М.Н. Климова, П.Н. Николаев, В.П. Нистратов, В.П. Сергеева, Б.И. Тарунин. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 1994. – 339 с.
 9. Еремин, Е.Н. Основы химической термодинамики [Текст]: Учебное пособие для химических специальностей университетов / Е.Н. Еремин. – М.: Высшая школа, 1978. – 391 с.
 10. Еремин, Е.Н. Основы химической кинетики [Текст]: Учебное пособие / Е.Н. Еремин. – М.: Высшая школа, 1976. – 375 с.
 11. Кубо, Р. Термодинамика. Современный курс с задачами и решениями [Текст]: Учебное пособие / Р. Кубо. – М.: Мир, 1970. – 304 с.

в) интернет - ресурсы:

<http://elibrary.ru>

<http://link.springer.com>

<http://www.sciencedirect.com>

<http://pubs.acs.org>

<http://pubs.rsc.org>

<http://www.uspkhim.ru>

<http://webbook.nist.gov>

<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>

Составитель:

Заведующий кафедрой физической химии
химического факультета, д.х.н., профессор

_____ Маркин А.В.

Программа одобрена на заседании методической комиссии химического факультета от
«__» _____ 202__ года, протокол № ____.

Председатель методической комиссии, д.х.н.

_____ Нипрук О.В.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

(факультет/институт)

Реферат по специальной дисциплине

(шифр и наименование научной специальности)

Тема: _____

Выполнил:

_____ Ф.И.О.

Нижний Новгород
2022