

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения Российской академии наук  
(ИВТЭ УрО РАН)

**УТВЕРЖДАЮ**

Директор

П.А. Архипов

“30” Июня 2022 г.



**ПРОГРАММА**

вступительного испытания в аспирантуру

по научной специальности

1.4.4. Физическая химия

Екатеринбург

2022

## Содержание

1. Назначение и область применения.....	3
2. Научная специальность 1.4.4 «Физическая химия» .....	4
Вопросы для вступительных испытаний .....	7
3. Рекомендуемые Интернет – ресурсы .....	10
4. Критерии оценки знаний претендентов на поступление в аспирантуру по научной специальности 1.4.4. «Физическая химия» .....	11

## **1. Назначение и область применения**

Программа определяет требования к содержанию вступительных испытаний в аспирантуру по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Программа предназначена для подготовки к вступительному экзамену в аспирантуру по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Целью вступительного экзамена является проверка способности и готовности претендента к обучению по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), в соответствии с федеральными государственными требованиями (приказ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации от 20 октября 2021 г. № 951), выполнению профессиональных задач в сфере научной деятельности.

### **Форма проведения вступительного экзамена**

Вступительные испытания проводятся в устно-письменной форме по вопросам. Претенденту предлагается два вопроса, перечень которых доводится до сведения поступающих путем публикации программ вступительных испытаний на официальном сайте. Поступающий готовит письменные ответы на экзаменационных листах, отвечает в устной форме.

При необходимости вступительные испытания могут быть проведены в дистанционном формате. Перед началом дистанционных вступительных испытаний члены экзаменационных комиссий идентифицируют поступающего путем визуальной сверки предъявляемой через видеосвязь фотографии в паспорте с абитуриентом, вышедшим на связь. В случае не прохождения (отказа от прохождения) абитуриентом идентификации, вступительное испытание для данного абитуриента прекращается с оформлением документов о выбытии абитуриента из конкурса.

### **Требования к процедуре вступительного экзамена**

Требования к порядку планирования, организации и проведения вступительного экзамена, к структуре и форме документов по его организации определены Правилами приема поступающих на обучение по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре.

## **2. Научная специальность 1.4.4 «Физическая химия»**

### **Содержание программы**

#### **Раздел 1. Введение**

Предмет физической химии. Понятие о физико-химических системах. Связь физической химии с другими химическими и химико-технологическими дисциплинами и ее значение для развития химической технологии. Методы исследования физико-химических систем. Основные проблемы и задачи физической химии. Термодинамический и кинетический подходы к описанию физико-химических систем на микро- и макроуровне.

#### **Раздел 2. Строение вещества**

Атомная природа вещества. Основы теории атома. Атомные спектры. Периодичность свойств атомов. Валентность. Типы химических связей: ионная, ковалентная, координационная, металлическая, водородная. Энергия химической связи. Энергия кристаллов. Молекулярные и ионные жидкости. Сравнение жидкого состояния с твердым и газообразным состояниями. Типы кристаллических решеток: ионные, ковалентные, молекулярные, металлические.

#### **Раздел 3. Начала термодинамики. Термодинамические функции**

Предмет и задачи термодинамики. Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Внутренняя энергия и энтальпия. Функции состояния системы. Законы термохимии. Тепловой эффект изохорного и изобарного процессов. Теплоемкость, её использование для расчетов тепловых эффектов процессов. Расчет теплоемкости газов и твердых тел по Эйнштейну, Дебаю, Нейману и Коппу. Расчет тепловых эффектов химических реакций. Закон Гесса. Стандартные энтальпии образования соединений. Тепловые эффекты реакций в растворах. Стандартные энтальпии образования ионов. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры, закон Кирхгофа. Второй закон термодинамики и его следствия. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии в различных процессах. Статистический характер второго закона термодинамики. Характеристические функции. Функции Гельмгольца и Гиббса, их свойства. Соотношения Максвелла для связи термодинамических параметров системы. Определение направления протекания химических реакций. Третье начало термодинамики. Абсолютная энтропия. Расчет изменения энтропии химической реакции. Микро- и макросостояния химических систем. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

#### **Раздел 4. Химическое равновесие. Термодинамический расчет реакционных систем**

Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Парциальные молярные величины, их определение по экспериментальным

данным и путем интегрирования уравнения Гиббса - Дюгема. Химический потенциал, его значение для компонента идеального газа, идеального раствора, предельно разбавленного раствора и для реальных систем. Понятие об активности и фугитивности. Уравнение изотермы реакции. Константа равновесия. Расчет равновесного состава реакционной смеси. Влияние различных факторов (температуры, давления, примеси инертного газа) на положение равновесия. Принцип Ле-Шателье. Выбор оптимальных условий для проведения реакции. Вычисление константы равновесия при различных температурах по уравнению изобары реакции, по приведенным энергиям Гиббса и по методу Темкина и Шварцмана.

### **Раздел 5. Фазовые равновесия**

Основные понятия: фаза, компонент системы, термодинамическая степень свободы. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона, его использование для расчета фазовых равновесий в однокомпонентных системах. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Полиморфные фазовые превращения. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. 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. Физико-химический анализ гетерогенных систем. Построение диаграмм. Расчет диаграмм по уравнению Шредера. Твердые растворы с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов. Солевые, оксидные и металлические системы. Типы твердых растворов: идеальные, с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися соединениями, эвтектические. Проявление на диаграммах полиморфных превращений и расслаивания жидкой фазы. Разгонка жидких смесей. Зонная перекристаллизация. Понятие о ректификации. Перегонка с водяным паром. Экстракция. Классификация механизмов и основные закономерности процессов экстракции.

### **Раздел 6. Термодинамические свойства растворов**

Растворы. Термодинамические функции смешения для идеальных и неидеальных растворов. Парциальные мольные величины. Законы Рауля и Генри. Учет диссоциации растворенного вещества. Растворимость газов и твердых веществ. Температуры замерзания и кипения растворов, криоскопия и эбуллиоскопия. Уравнение Шредера. Определение молярной массы веществ методами криоскопии и эбуллиоскопии. Осмотическое давление растворов. Определение степени и константы диссоциации слабых электролитов, кажущейся степени диссоциации и коэффициента активности сильных электролитов по опытному значению изотонического коэффициента. Образование растворов электролитов. Сольватация и ассоциация. Теория гидратации. Теория активностей Дебая-Хюккеля. Теория кислот и оснований Льюиса. Кислотно-основные

свойства неводных растворов и расплавов.

### **Раздел 7. 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.

### **Раздел 8. Поверхностные явления**

Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента. 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. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация.

### **Раздел 9. Электрохимические равновесия**

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Термодинамические и модельные методы расчета энергии и теплоты сольватации. 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. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности отдельных ионов, их определение и зависимость от ионного радиуса, концентрации электролита и от температуры раствора. Влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Представления об электропроводности расплавов и твердых электролитов. Термодинамика электрохимических систем. Понятие и электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Гальванический элемент. Типы электродов. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма. Определение коэффициента активности электролитов, растворимости соединений, константы нестойкости комплексов, константы равновесия окислительно-восстановительной реакции

потенциометрическими методами.

## **Раздел 10. Химическая кинетика**

Скорость химической реакции. Порядок реакции и способы его определения. Кинетика сложных гомогенных, фотохимических, цепных и гетерогенных реакций. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации, ее определение. Теории активных столкновений и переходного состояния (активированного комплекса). Механизм гомогенного и гетерогенного катализа. Кинетика электрохимических процессов. Поляризация электродов. Диффузионное и электрохимическое перенапряжение.

### **Вопросы для вступительных испытаний**

1. Предмет физической химии. Понятие о физико-химических системах. Методы их исследования.
2. Типы химических связей: ионная, ковалентная, координационная, металлическая, водородная.
3. Энергия химической связи. Сравнение жидкого состояния с твердым и газообразным состояниями.
4. Типы кристаллических решеток: ионные, ковалентные, молекулярные, металлические.
5. Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Внутренняя энергия и энтальпия. Функции состояния системы. Законы термохимии.
6. Расчет тепловых эффектов химических реакций. Закон Гесса.
7. Тепловые эффекты реакций в растворах. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры, закон Кирхгофа.
8. Второй закон термодинамики и его следствия. Статистический характер второго закона термодинамики.
9. Характеристические функции. Функции Гельмгольца и Гиббса, их свойства. Соотношения Максвелла для связи термодинамических параметров системы.
10. Третье начало термодинамики. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.
11. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Парциальные молярные величины, их определение по экспериментальным данным и путем интегрирования уравнения Гиббса - Дюгема.
12. Химический потенциал, его значение для компонента идеального газа, идеального раствора, предельно разбавленного раствора и для реальных систем. Понятие об активности и фугитивности.
13. Уравнение изотермы реакции. Константа равновесия. Расчет равновесного состава реакционной смеси. Влияние различных факторов

- (температуры, давления, примеси инертного газа) на положение равновесия.
14. Фазовые равновесия. Основные понятия: фаза, компонент системы, термодинамическая степень свободы. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клаузиуса - Клапейрона, его использование для расчета фазовых равновесий в однокомпонентных системах.
  15. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Полиморфные фазовые превращения. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода.
  16. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем.
  17. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.
  18. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Физико-химический анализ гетерогенных систем. Построение диаграмм. Расчет диаграмм по уравнению Шредера.
  19. Твердые растворы с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов. Солевые, оксидные и металлические системы. Типы твердых растворов: идеальные, с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися соединениями, эвтектические.
  20. Разгонка жидких смесей. Зонная перекристаллизация. Понятие о ректификации. Перегонка с водяным паром. Экстракция. Классификация механизмов и основные закономерности процессов экстракции.
  21. Растворы. Термодинамические функции смешения для идеальных и неидеальных растворов. Парциальные мольные величины. Законы Рауля и Генри.
  22. Растворимость газов и твердых веществ. Температуры замерзания и кипения растворов, криоскопия и эбуллиоскопия. Уравнение Шредера.
  23. Образование растворов электролитов. Сольватация и ассоциация. Теория активностей Дебая-Хюккеля. Теория кислот и оснований Льюиса. Кислотно-основные свойства неводных растворов и расплавов.
  24. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа.
  25. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций.
  26. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента.
  27. Динамический характер адсорбционного равновесия. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра.
  28. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение,



- избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры.
29. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация.
  30. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Термодинамические и модельные методы расчета энергии и теплоты сольватации.
  31. 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.
  32. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности отдельных ионов, их определение и зависимость от ионного радиуса, концентрации электролита и от температуры раствора.
  33. Электрофоретический и релаксационный эффекты в растворах электролитов.
  34. Представления об электропроводности расплавов и твердых электролитов.
  35. Термодинамика электрохимических систем. Понятие и электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста.
  36. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.
  37. Определение коэффициента активности электролитов, растворимости соединений, константы нестойкости комплексов, константы равновесия окислительно-восстановительной реакции потенциометрическими методами.
  38. Скорость химической реакции. Порядок реакции и способы его определения.
  39. Кинетика сложных гомогенных, фотохимических, цепных и гетерогенных реакций. Зависимость скорости реакции от температуры.
  40. Теории активных столкновений и переходного состояния (активированного комплекса). Механизм гомогенного и гетерогенного катализа.
  41. Кинетика электрохимических процессов. Поляризация электродов. Диффузионное и электрохимическое перенапряжение.

### **Список рекомендуемой литературы (основная и дополнительная)**

1. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 2010.
2. Глазов В.М. Основы физической химии. М.: Высш. шк., 1981.
3. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии, Т.1. М.: Химия, 1969.
4. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006.
5. Ипполитов Е. Г., Артемов А. В., Батраков В. В. Физическая химия. М.: Академия, 2005.
6. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 2007.
7. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976.
8. Зимон А.Д., Лещенко И.Ф. Физическая химия. М.: Химия, 2000.
9. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975.
10. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
11. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
12. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.
13. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. М.: Бином, Лаборатория знаний, 2012.
14. Пригожин И. Р., Дефэй Р. Химическая термодинамика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
15. Бажин Н.Б., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Колосс, 2004.
16. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. Издание 3-е. М.: Изд-во МГУ. 2010.
17. Герасимов Я.И., Гейдрих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980.
18. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003.
19. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. Издательская группа «АСТ», 2006,
20. Петров А.Н. Химическая термодинамика. Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2006.

### **3. Рекомендуемые Интернет – ресурсы**

1. Инженерный справочник - <http://www.dpva.info/>.
2. Физический справочник - [http://www.all-fizika.com/article/index.php?id\\_article=3](http://www.all-fizika.com/article/index.php?id_article=3).
3. XuMuK.ru - САЙТ О ХИМИИ - <http://www.xumuk.ru/>.

4. Каталог химических ресурсов - [http://www.chemport.ru/catalog\\_tree.php](http://www.chemport.ru/catalog_tree.php).
5. WebElements Онлайн - <http://www.webelements.narod.ru/>.
6. Государственная публичная научно-техническая библиотека России URL: <http://www.gpntb.ru/>. Интернет-портал «Информационно-коммуникационные технологии в образовании» [сайт]. URL: [www.ict.edu.ru](http://www.ict.edu.ru)
7. Научная электронная библиотека <http://www.eLIBRARY.ru/>.
8. Российская Государственная библиотека URL: <http://www.rsl.ru/>.
9. Российская национальная библиотека URL: <http://www.nlr.ru/>.
10. Российский портал открытого образования [сайт]. URL: [www.openet.edu.ru](http://www.openet.edu.ru);

#### 4. Критерии оценки знаний претендентов на поступление в аспирантуру по научной специальности 1.4.4. «Физическая химия»

Оценка ответов претендентов на поступление в аспирантуру по данной научной специальности производится по пятибалльной шкале и выставляется согласно критериям, приведенным в таблице. Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительных испытаний - 3 (три) балла.

##### Критерии оценки ответов претендентов при поступлении в аспирантуру

Оценка	Критерии
5 баллов	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ответы на поставленные вопросы излагаются логично, последовательно и не требуют дополнительных пояснений.</li> <li>2. Демонстрируются глубокие знания по дисциплине.</li> <li>3. Делаются обоснованные выводы.</li> <li>4. Ответ самостоятельный, при ответе использованы знания, приобретённые ранее.</li> </ol>
4 балла	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ответы на поставленные вопросы излагаются систематизировано и последовательно.</li> <li>2. Демонстрируется умение анализировать материал, однако не все выводы носят аргументированный и доказательный характер.</li> <li>3. Материал излагается уверенно, в основном правильно даны все определения и понятия.</li> <li>4. Допущены небольшие неточности при выводах и</li> </ol>

	использовании терминов.
3 балла	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Допускаются нарушения в последовательности изложения при ответе.</li> <li>2. Демонстрируются поверхностные знания дисциплины.</li> <li>3. Имеются затруднения с выводами.</li> <li>4. Определения и понятия даны не чётко.</li> </ol>
2 балла	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Материал излагается непоследовательно, сбивчиво, не представляет определённой системы знаний по дисциплине.</li> <li>2. Не даны ответы на дополнительные вопросы комиссии.</li> <li>3. Допущены грубые ошибки в определениях и понятиях.</li> </ol>

Программу вступительного испытания в аспирантуру по специальности 1.4.4 «Физическая химия» разработали:

Гл. науч. сотр., д-р хим. наук,  
доцент

\_\_\_\_\_

(подпись)

Закирьянова И.Д.

Гл. науч. сотр., д-р хим. наук,  
профессор

\_\_\_\_\_

(подпись)

Хохлов В.А.

### **Лист согласования**

Программа одобрена на заседании Ученого совета Института  
(Протокол № 5 от 24 марта 2022 г.)

Ученый секретарь, канд. хим.  
наук

\_\_\_\_\_

(подпись)

Кодинцева А.О.