



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
**Федеральный исследовательский центр**  
**«Коми научный центр Уральского отделения**  
**Российской академии наук»**  
(ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

РОССИЯСА НАУКА ДА ВЫЛЫС ВЕЛЁДЧАН  
МИНИСТЕРСТВО

**«Россияса наукаяс академиялён**  
**Урал юкёнса Коми наука шёрин»**  
туялан удж нүөдьсь федеральней шёрин  
Федеральней канму  
съёмкуд наука учреждение  
(ТФШ РНА УрЮ Коми НЦ)

УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий

обязанности директора

ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

А.Г. Шеломенцев



«25» *декабря* 2022 года

## ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру

Область науки – Естественные науки

Группа специальностей – 1.4 Химические науки

Научная специальность –  
**1.4.4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Сыктывкар 2022

## **Введение**

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе.

### **I. Строение вещества**

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

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 Шредингера 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. Гё 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.

3. *Симметрия молекулярных систем.* Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характеристиках 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.

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.

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

6. Основные результаты и закономерности в строении молекул. Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

7. Строение 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.).

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

## II. Химическая термодинамика

### Основные понятия и законы термодинамики

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, энталпия, 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.

3. *Второй закон термодинамики.* Энтропия и ее 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.

4. *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.

### Элементы статистической термодинамики

5. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые  $\Gamma$ - и  $\mu$ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее 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 ротор - гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоемкости 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.

#### **Элементы термодинамики необратимых процессов**

6. 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-Энского.

#### **Растворы. Фазовые равновесия**

7. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидкого раствора, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.

Стандартные состояния при определении потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Функция смещения для идеальных и для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

8. Гетерогенные системы. 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.

## **Адсорбция и поверхностные явления**

9. *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 её типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).

10. *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.

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).

## **Электрохимические процессы**

11. 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 пени. 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.

## **III. Кинетика химических реакций**

### **Химическая кинетика**

1. *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.

2. *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 ценных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

3. *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).

4. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.

5. *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.

6. *Различные типы химических реакций*. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана-Христиансена. Теория РРКМ. 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.

7. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи - Чапмена - Грэма.

Электрокапилярные 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.

### Катализ

8. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

9. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гамметта. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брёнстеда. 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.

10. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

11. 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.

### Список литературы

1. Еремин В.В., Борщевский А.Я. Основы общей и физической химии. - М: Интеллект. 2012 г.
2. Чоркепдорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. - М.: Интеллект. 2010 г.
3. Астапенко В.А. Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами. - М.: Интеллект. 2010 г.
4. Чукбар К.В. Лекции по явлениям переноса в плазме. - М.: Интеллект. 2008.
5. Физика твёрдого тела. Лабораторный практикум. В 2 г./ Под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том 1. Методы получения твёрдых тел и исследования их структуры. - М.: Высш. шк., 2001.
6. Физика твердого тела. Лабораторный практикум. В 2 г. / Под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том II. Физические свойства твёрдых тел. - 2-е изд. пспр. М.: Высш. шк.. 2001.
7. Миямото К. Основы физики плазмы и управляемого синтеза. / Перевод с англ, под общей ред. В.Д. Шафранова. - М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007.
8. Рамбиди Н.Г.. Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. - М.:

ФИЗМАТЛИТ, 2009.

9. Астапенко В.А. Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами: Учебное пособие / В. А. Астапенко-Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». 2010.
10. Горшков В.И. Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: БИНОМ. 2006.
11. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. 1, Кн. 2 М.: ИЛ. 1962.
12. Фролов Г. Белик В.В. Физическая химия: Учеб., для ВУЗов. М.: Химия. 1993.
13. Чеботин В.И. Физическая химия твердого тела. М.: Химия. 1982.
14. Эткинс И. Физическая химия. Ч.1,Ч.2. / Пер. с англ. М.: Мир. 1980.
15. Арзамасов Б.Н. Материаловедение: Учеб., для вузов. М.: МГ ГУ, 2005.
16. И.В. Ковтуненко. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высш. шк. 1993.
17. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир. 1971
- 18.. В.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк. 1973.
19. Шиманский А.Ф. Шубин А.А. Физикохимия твердого тела: Учеб., пособие. Красноярск. 2004.
20. Кудряшов И.В. Каретников І.С. Сборник примеров и задач по физической химии: Учеб. нос. - 6-е изд. М.: Высш. шк.. 1991.
21. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир. 1980.
22. Оура К. Введение в физику поверхности. М.: Паука. 2006.
23. Умайский С.Я. Теория элементарных химических реакций. - М.: Интеллект, 2009 г.
24. Щеголев И.Ф. Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. - М.: Интеллект, 2008 г.
25. Мышкин П.К.. Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты. - М.: Интеллект. 2008 г.
26. Пергамент М.И. Методы исследований в экспериментальной физике. - М.: Интеллект. 2010 г.
27. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
28. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия: Учеб. Для вузов М.: Химия. 2000
29. Стромберг А.Г. Смиченко Д.И. Физическая химия: Учеб. Для хим. Спец. Вузов. - 3-е изд. М.: Высш. Шк., 1999.
30. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер. с англ. М.: Мир. 1984.
31. Ржанов А.В., ред. Проблемы физической химии поверхности полупроводников. Новосибирск, 1978.
32. Фрицше Х.. ред. Аморфный кремний и родственные материалы / Пер. с англ. М.: Мир. 1991.
33. Хейванг В., ред. Аморфные и поликристаллические полупроводники / Пер. с нем. М.: Мир. 1987.
34. Джоуиопулос Дж. Физика гидрогенизированного аморфного кремния: Вып. 1. Структура. приготовление и приборы / Пер. с англ. М.: Мир. 1987.

35. Джоуиопулос Дж. Физика гидрогенизированного аморфного кремния: Вып. 2. Электронные и колебательные свойства / Пер. с англ. М.: Мир, 1988.
36. Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. 1997.
37. Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников / Пер. с англ. М.: Мир. 1991.
38. Петин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир: АСТ. 2003.
39. Смит Р. Полупроводники М. Мир 1982.
40. Изотопы (под реакцией В.Ю.Баранова). М. 2000 г.