

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Вятский государственный университет»  
(ВятГУ)

**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА**

ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ В СООТВЕТСТВИИ С ТЕМОЙ ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК  
ПО НАУЧНОЙ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

**1.4.4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)**

Программа кандидатского экзамена по специальной дисциплине в соответствии с темой диссертации на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки) разработана А.Ю. Строевой, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником центра компетенций «Полимерные материалы» ВятГУ; Н.С. Саевой, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником центра компетенций «Полимерные материалы» ВятГУ

Рецензент – А.В. Кузьмин, и.о. заведующего кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, кандидат химических наук, ВятГУ.

Программа кандидатского экзамена по специальной дисциплине в соответствии с темой диссертации на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки) утверждена на заседании кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств ВятГУ, протокол от «12» января 2024 г. № 4. Программа предназначена для лиц, обучающихся по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (далее – аспирантов) и лиц, прикрепленных для сдачи кандидатских экзаменов (далее вместе – соискатели).

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Кандидатский экзамен представляет собой форму оценки степени подготовленности соискателя ученой степени кандидата наук к проведению научных исследований по конкретной научной специальности и отрасли науки, по которой подготавливается или подготовлена диссертация.

Программа кандидатского экзамена по специальной дисциплине в соответствии с темой диссертации на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки) (далее – программа, кандидатский экзамен) разработана в соответствии с пунктом 3 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Содержание кандидатского экзамена по специальной дисциплине определяется содержанием паспорта научной специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки).

## 2. СОДЕРЖАНИЕ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

### 1. ОБЩАЯ ХИМИЯ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева. Типические элементы. Полные и неполные электронные аналоги. Изменение важнейших свойств элементов по группам и периодам периодической системы. Природа химической связи. Ковалентная, ионная, металлическая и ионная связь. Гибридизация атомных электронных орбиталей. Спины электрона. Запрет Паули. Валентность. Потенциалы ионизации. Сродство к электрону, электроотрицательность. Химическая связь с позиций методов молекулярных орбиталей и валентных связей. Квантовые числа. Главное квантовое число. Магнитное квантовое число. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение. Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Равновесные конфигурации молекул. Электронное строение атомов и молекул. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Гунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Пределы применимости одноэлектронного приближения.

### 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кристаллохимия. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Упорядоченные твердые растворы. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Атомы и ионы в узлах, междоузлия и дырки. Нестехиометрические кристаллы. Ионная проводимость Полупроводники. Проводимость р- и n-типов. 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. Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Понятие о квантовой теории теплоемкости. Вывод уравнения Эйнштейна. Самодиффузия в твердых телах. Аморфные вещества, особенности строения. Особенности стеклообразного состояния. Ликвация. Переход твердого тела к жидкости, плавление. Твердость и текучесть. Понятие о времени релаксации.

### 3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика. Предмет и задачи термодинамики. Термодинамическая система, контрольная поверхность, среда. Термодинамические переменные и их классификации (внутренние, внешние, интенсивные, экстенсивные, обобщенные силы и

обобщенные координаты и т. п.). Термодинамические процессы (обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные). Первый закон термодинамики, его значение. 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. Второй закон термодинамики, его значение. 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. Третий закон термодинамики. Расчет абсолютной энтропии по термодинамическим данным. Применение третьего закона к расчету химического равновесия. Статистический смысл 3-го закона.

#### 4. 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.

#### 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Константа скорости реакции и ее зависимость от температуры. Химическое равновесие. Необратимые и обратимые реакции. Константа химического равновесия. Связь константы химического равновесия со стандартным изменением энергии Гиббса. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Уравнение разных порядков. Определение порядка реакции из опытных данных. Понятие о стадиях, лимитирующих скорость. Кинетика обратимых реакций. Теория столкновения. Вывод уравнения для числа двойных столкновений. Тройные столкновения. Влияние температуры на скорость химических реакций. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, ее физический смысл. Метод активированного комплекса в химической кинетике. Предэкспоненциальный член по теории активированного комплекса. Свободная энергия и энтропия активации комплекса.

#### 6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Движение ионов в электрическом поле. Скорость и подвижность ионов. Число переноса. Удельная и эквивалентная электропроводность. Вывод уравнения для эквивалентной электропроводности как функции степени диссоциации и подвижности (уравнение Аррениуса). Влияние растворения на электролитическую диссоциацию. Диссоциация слабых электролитов. Энтальпия и энтропия диссоциации. Влияние этих факторов на диссоциацию. Диссоциации сильных электролитов. Понятие о теории Дебая и Хюккеля. Ионная сила. Активность ионов. Расчеты равновесия с учетом активностей. Протонная теория кислот и оснований. Концентрированные растворы. Ионные пары в растворах. Энтальпия и энтропия растворения. Электродвижущие силы (ЭДС). Работа выхода. Механизм возникновения ЭДС в гальванических элементах. Двойной электролитический слой. Термодинамика гальванического элемента. Электродные потенциалы. Обратимые электроды первого и второго рода. Окислительно-восстановительные цепи. Кислородно-водородная цепь. Концентрационные элементы. Топливный элемент.

#### 7. КАТАЛИЗ

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Металлокомплексный катализ – примеры реакций и механизмы. Гетерогенный катализ. Адсорбция и хемосорбция.

Уравнение Лангмюра для монослойной адсорбции. Активированная адсорбция. Неоднородность поверхности. Катализаторы. Промоторы и ингибиторы.

### 8. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ

Физико-химические методы разделения и очистки веществ. Термодинамика экстракции. Коэффициенты распределения, разделения и очистки. Принципы выбора экстрагента и разбавителя. Основы кинетики экстракционных процессов. Ректификация. Сорбционные методы очистки. Емкость и селективность сорбентов и ионитов. Кинетика ионного обмена, лимитирующие стадии. Кристаллизационные методы очистки. Кристаллизация из расплавов, зонная плавка. Особенности получения полупроводниковых материалов.

## 3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

Порядок проведения кандидатского экзамена по специальной дисциплине регламентируется требованиями Порядка прикрепления лиц для сдачи кандидатских экзаменов, сдачи кандидатских экзаменов и их перечня, утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 28.03.2014 № 247 (с изменениями и дополнениями), а также требованиями локальных актов ВятГУ.

Для приема кандидатских экзаменов создаются комиссии по приему кандидатских экзаменов (далее - экзаменационные комиссии), состав которых утверждается приказом ректора ВятГУ. Состав экзаменационной комиссии формируется из числа научно-педагогических работников ВятГУ (в том числе работающих по совместительству) в количестве не более 5 человек, и включает в себя председателя, заместителя председателя и членов экзаменационной комиссии. В состав экзаменационной комиссии могут также входить научно-педагогические работники других организаций. Экзаменационная комиссия по приему кандидатского экзамена по специальной дисциплине правомочна принимать кандидатский экзамен по специальной дисциплине, если в ее заседании участвуют не менее 3 специалистов, имеющих ученую степень кандидата или доктора наук по научной специальности, соответствующей специальной дисциплине, в том числе 1 доктор наук. Регламент работы экзаменационных комиссий определяется соответствующим локальным актом ВятГУ.

Билеты для сдачи кандидатского экзамена по 1.4.4 Физическая химия (химические науки) содержат **три** теоретических вопроса которые формируются на основе содержания кандидатского экзамена (см. раздел 3 настоящей Программы); примерный перечень вопросов указан далее в разделе 4 настоящей Программы. Билеты оформляются по установленному образцу (**приложение 1**), утверждаются заведующим кафедрой. До даты проведения кандидатского экзамена допуск к билетам закрыт.

Кандидатский экзамен проводится в **устной** форме. Для подготовки ответа соискателю выдаются бланки ответа с печатью Отдела аспирантуры, докторантуры и НИРС. Время подготовки к ответу - не более **1,0** академического часа (40 минут); на ответ дается не более **0,5** академического часа (20 минут).

Экзаменационная комиссия вправе задать соискателю дополнительные, уточняющие вопросы как по билету кандидатского экзамена, так и по другим вопросам настоящей Программы.

Оценка ответа осуществляется экзаменационными комиссиями в порядке, установленном соответствующим локальным актом ВятГУ с выставлением оценки по шкале: «отлично», «хорошо», «удовлетворительно» и «неудовлетворительно».

Перечень заданных соискателю вопросов (в том числе дополнительных) и характеристика ответов на них, а также решение экзаменационной комиссии оформляется протоколом и указывается в экзаменационной (зачетной) ведомости, зачетной книжке (при

наличии), формы и порядок оформления которых утверждены локальными актами ВятГУ.

#### **4. ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ К КАНДИДАТСКОМУ ЭКЗАМЕНУ**

1. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
2. Первый закон термодинамики, его значение. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.
3. Химическая связь с позиций методов молекулярных орбиталей и валентных связей. Квантовые числа. Главное квантовое число. Магнитное квантовое число.
4. Термодинамика экстракции. Коэффициенты распределения, разделения и очистки. Принципы выбора экстрагента и разбавителя. Основы кинетики экстракционных процессов.
5. Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция. Изотермы адсорбции Гиббса и Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция. Адсорбционные методы исследования дисперсных систем.
6. Влияние температуры на скорость химических реакций. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, ее физический смысл.
7. Металлокомплексный катализ – примеры реакций и механизмы. Гетерогенный катализ. Адсорбция и хемосорбция. Уравнение Ленгмюра для монослойной адсорбции.
8. Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов.
9. Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева. Типические элементы. Полные и неполные электронные аналоги. Изменение важнейших свойств элементов по группам и периодам периодической системы.
10. Особенности стеклообразного состояния. Ликвация. Переход твердого тела к жидкости, плавление. Твердость и текучесть. Понятие о времени релаксации.
11. Второй закон термодинамики, его значение. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.
12. Движение ионов в электрическом поле. Скорость и подвижность ионов. Число переноса. Удельная и эквивалентная электропроводность. Вывод уравнения для эквивалентной электропроводности как функции степени диссоциации и подвижности (уравнение Аррениуса).

#### **5. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К КАНДИДАТСКОМУ ЭКЗАМЕНУ**

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999 г., 528 с.
2. Физическая химия / под ред. Краснова К.С.М.: Высшая школа, 1998 г., кн.1 и 2, 512 с. и 319с.
3. Курс физической химии / под ред. Герасимова Я.И.М.: Химия, 1970 г., Т.1, 502 с. и 1973 г., Т.2, 623 с.
4. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007. Т.1. 494 с.
5. Еремин Е.Н. Основы кинетики химических реакций. — М.: Высшая школа, 1976. 541с.
6. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1982. 401 с.

7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. КолосС, 2008. 672 с.
8. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2008. — 424 с.
9. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 256 с.
10. Ягодковский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М: Бином. Лаборатория знаний, 2005.490 с.
11. Пармон В.Н. Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков. Новосибирск: Изд-во Новос. уии-та, 2005.289 с.
12. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976 г., 503 с.
13. Новоселова Н.В. Физико-химические методы анализа: курс лекций; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2009. – 163 с.
14. Дубова Н.М., Гиндуллина Т.М., Сулягина Г.Н., Короткова Е.И. Физико - химические методы анализа: Учебное пособие. Томск: Изд. ТПУ, 1999. – 123.

Учебно-методическое обеспечение специальной дисциплины, в том числе перечень учебной литературы, ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», электронно-библиотечных систем (электронных библиотек), профессиональных баз (в том числе международные реферативные базы данных научных изданий) данных и информационно-справочных систем, необходимое для подготовки к сдаче кандидатского экзамена в полном объеме содержится в рабочей программе специальной дисциплины «Физическая химия».

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### ТИПОВОЙ БЛАНК БИЛЕТА К КАНДИДАТСКОМУ ЭКЗАМЕНУ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Вятский государственный университет»  
(ВятГУ)

УТВЕРЖДАЮ:  
И.о. заведующего кафедрой  
технологии неорганических  
веществ и электрохимических  
производств  
\_\_\_\_\_ А.В. Кузьмин  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2024

Кандидатский экзамен  
по специальной дисциплине в соответствии с темой диссертации на соискание  
ученой степени кандидата наук по научной специальности  
1.4.4 Физическая химия (химические науки)

**Экзаменационный билет № \_\_\_\_**

1. \_\_\_\_\_.
2. \_\_\_\_\_.
3. \_\_\_\_\_.