

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Факультет наук о материалах

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

(для осуществления приема на обучение по образовательным программам высшего образования - программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре)

1.4.4. *Физическая химия*

I. ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ

Настоящая программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки) предназначена для осуществления приема на обучение по образовательным программам высшего образования - программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре и содержит основные темы и вопросы к экзамену, список основной и дополнительной литературы и критерии оценивания.

II. ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ И ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Фундаментальные основы физической химии. Приложения химической термодинамики.

- 1) Классификация термодинамических систем. Термодинамические свойства. Внутренние и внешние параметры. Транзитивность термического равновесия и температуры.
- 2) Уравнения состояния (идеальный и реальный газ).
- 3) Первый закон термодинамики и его аналитическое выражение. Внутренняя энергия и энтальпия. Теплоемкость.
- 4) Второй закон термодинамики. Энтропия. Изменение энтропии изолированной системы, направление самопроизвольного процесса.
- 5) Третий закон термодинамики. Теорема Нернста и постулат Планка. Вычисление абсолютной энтропии твердых, жидких и газообразных веществ. Стандартные энтропии.
- 6) Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Фундаментальное уравнение Гиббса. Соотношения Максвелла.
- 7) Химический потенциал. Уравнение Гиббса-Дюгема. Выражения химических потенциалов для идеального и реального растворов (твердых, жидких и газообразных).
- 8) Растворы. Парциальные термодинамические величины.
- 9) Избыточная энергия Гиббса, способы ее описания. Термодинамическая классификация растворов.
- 10) Однокомпонентные системы. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Диаграмма состояния на примере одного вещества: вода, сера, фосфор.
- 11) Гетерогенные системы. Правило фаз Гиббса. Диаграммы состояния.
- 12) Адсорбция и ее определения. Мономолекулярная адсорбция на однородной поверхности (изотерма Лэнгмюра). Изотерма и изостера адсорбции. Уравнение БЭТ.
- 13) Закон действующих масс и константа равновесия. Уравнения изотермы, изобары и изохоры химической реакции.
- 14) Микро- и макросостояния системы в классической статистике. Понятие о фазовом пространстве. Эргодическая гипотеза. Принцип равной вероятности микросостояний в изолированной системе. Термодинамическая вероятность, ее связь с энтропией.
- 15) Микроканонический и канонический ансамбль. Вывод функции распределения систем ансамбля по энергии. Каноническая сумма по состояниям.
- 16) Распределение Максвелла-Больцмана и вычисление средних величин.

- 17) Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями. Сумма по состояниям для отдельной частицы и системы из N частиц. Связь между ними.
- 18) Поступательная сумма по состояниям и расчет термодинамических функций одноатомного идеального газа. Статистический расчет. Энтропия и парадокс Гиббса.
- 19) Вращательная, колебательная и электронная суммы по состояниям. Расчет соответствующих вкладов в термодинамические функции (на примере любой функции).
- 20) Химический потенциал идеального газа. Стандартные суммы по состояниям. Выражение K_p и K_c через суммы по состояниям.

2. Формальная кинетика. Теории кинетики. Катализ.

- 1) Основные понятия феноменологической кинетики: простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Кинетический закон действующих масс, константа скорости.
- 2) Способы определения скорости реакции. Кинетические уравнения для простых реакций. Порядок реакции, способы его определения.
- 3) Сложные химические реакции. Кинетические уравнения для обратимых, последовательных и параллельных реакций.
- 4) Сложные химические реакции. Квазистационарные приближения, метод Боденштейна. Область применимости.
- 5) Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнения Аррениуса. Энергия активации и определения ее по экспериментальным данным.
- 6) Кинетика цепных реакций (неразветвленные и разветвленные цепные реакции).
- 7) Фотохимические реакции. Закон Эйнштейна. Квантовый выход. Диаграмма Яблонского.
- 8) Теория активных столкновений, расчет константы скорости бимолекулярной реакции.
- 9) Мономолекулярные реакции, схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.
- 10) Теория активированного комплекса (теория переходного состояния): исходные постулаты. Расчет предэкспоненциального множителя. Поверхность потенциальной энергии и расчет энергии активации.
- 11) Механизм кислотно-основного гомогенного катализа. Влияние растворителя. Кинетика гомогенно-каталитических реакций. Роль процессов переноса.
- 12) Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Роль процессов переноса.
- 13) Ферментативный катализ. Строение ферментов. Активность и селективность действия. Механизм и кинетика ферментативных реакций.

3. Основы квантовой химии и строения молекул.

- 1) Квантовая модель молекулы. Метод Хартри-Фока (метод молекулярных орбиталей).
- 2) Потенциальные поверхности молекул: равновесная геометрия молекулы; энергия диссоциации. Экспериментальное изучение.
- 3) Симметрия молекул и ее применение для классификации колебательных состояний и колебательных переходов.
- 4) Вращение молекулы как целого. Вращательные состояния молекул. Молекулы типа сферического и симметрического волчка.
- 5) Колебания молекул (гармонические и другие приближения) на примере 2-х атомной молекулы.

- 6) Колебания молекул (приближение нормальных колебаний) на примере 3-4 атомных молекул
- 7) Взаимодействие молекулы с электромагнитным полем. Общие правила отбора в молекулярной спектроскопии.
- 8) Метод ЭПР: физические основы и применение для исследований структуры свободных радикалов.
- 9) Понятие электронного и ядерного спина и методы спинового резонанса.

III. РЕФЕРАТ ПО ИЗБРАННОМУ НАПРАВЛЕНИЮ ПОДГОТОВКИ

Реферат по избранному направлению подготовки представляет собой обзор литературы по теме будущего научного исследования и позволяет понять основные задачи и перспективы развития темы будущей диссертационной работы. Реферат включает титульный лист, содержательную часть, выводы и список литературных источников. Объем реферата 10-15 страниц машинописного текста. В отзыве к реферату предполагаемый научный руководитель дает характеристику работы и рекомендуемую оценку, входящую в общий экзаменационный балл.

IV. ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

Вопрос 1. Распределение Максвелла-Больцмана и вычисление средних величин.

Вопрос 2. Кинетика цепных реакций (неразветвленные и разветвленные цепные реакции).

Вопрос 3. Потенциальные поверхности молекул: равновесная геометрия молекулы; энергия диссоциации. Экспериментальное изучение.

Вопрос 4. Содержание реферата по теме диссертационного исследования (с приложением реферата и отзыва на реферат с отметкой предполагаемого научного руководителя).

V. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. ОСНОВНАЯ

- 1) Еремин В.В., Каргов С.А., Успенская И.А. Основы физической химии. Теория. Т.1., М.: Лаборатория знаний, 2021
- 2) Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007
- 3) Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. 2-е издание. М.: БИНОМ, 2010.
- 4) Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991
- 5) Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Лаборатория знаний, 2020
- 6) Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006
- 7) Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. 4-е изд. М.: Высшая школа. 1984
- 9) Экспериментальные методы химии высоких энергий / под ред. М.Я. Мельникова. М.: Изд-во МГУ, 2009.
- 10) Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. Москва, Высшая школа, 1988, 391 с.
- 11) Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. Москва, Мир, 1983, 528 с.
- 12) Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001, 519 с.
- 13) Новаковская Ю. В. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. М.: Едиториал УРСС, ч. 1-3, 2004, 2005, 440с.
- 14) Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. (2 изд.) Ростов-на-Дону.: Феникс, 1997, 560 с.
- 15) Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2009, 683 с.

2. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

- 1) Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов. 2-е изд., М.: УРСС Едиториал, 2003, 248 с.

V. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Уровень знаний поступающих в аспирантуру МГУ оценивается по десятибалльной шкале. Вступительное испытание считается пройденным, если абитуриент получил семь баллов и выше. При отсутствии поступающего на вступительном экзамене в качестве оценки проставляется неявка. Результаты сдачи вступительных экзаменов сообщаются поступающим в течение трех дней со дня экзамена путем их размещения на сайте и информационном стенде структурного подразделения.

Критерии и показатели оценивания ответа на вступительном экзамене по специальности поступающих в аспирантуру Химического факультета МГУ

Вступительный экзамен по специальности в аспирантуру химического факультета проводится в устной форме, по экзаменационным билетам, и состоит из 4х вопросов (3х вопросов по различным разделам программы вступительного экзамена и вопроса по реферату).

	0	Нет ответа ни на один из трех заданных вопросов, либо отказ от ответа.
Минимальный уровень знаний	1	Отсутствуют ответы на оба заданных теоретических вопроса, существенные недочеты при изложении темы реферата, выявленные при его экспертной оценке, либо указанные в отзыве.
	2	Отсутствуют ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные недочеты при изложении темы реферата, выявленные при его экспертной оценке, либо указанные в отзыве.
Низкий уровень знаний	3	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, фрагментарный ответ на второй заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	4	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, неполный ответ на второй заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Средний уровень знаний	5	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, полный ответ на второй заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	6	Неполные ответы на оба заданных теоретических вопроса, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Достаточный уровень знаний	7	Полные ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	8	Полные ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Высокий уровень знаний	9	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом, имеются недочеты при сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	10	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом, грамотное сопоставление и анализ сведений из различных разделов программы, уверенное владение темой реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).

VI. АВТОРЫ

1. д.ф.м.н., проф. Пазюк Е.А..
2. д.х.н., проф. Мельников М.Я.

3. д.х.н., проф. Успенская И.А.
4. д.х.н., проф. Фельдман В.И.
5. д.х.н., в.н.с. Голубева Е.Н.
6. к.х.н., доц. Константинова Н.М.