


**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»**

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор по УР
 / **Жданова Е.А.**

« » _____ 20 г.

**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА
по дисциплине
Физическая химия**

Область науки

1. Естественные науки

Группа научных специальностей

1.4 Химические науки

Научная специальность

1.4.4 Физическая химия

Отрасли науки

Химические, Физико-математические

Форма обучения

очная

Барнаул 2022

Составитель: д.ф.-м.н. профессор Безносюк С.А.

Программа рассмотрена и одобрена на заседании
Кафедры физической и неорганической химии
протокол № 4 от «22» декабря 2022 г.

Программа рассмотрена и одобрена на заседании
Ученого совета Института химии и химико-фармацевтических технологий
протокол № 1 от «20» января 2023 г.

СОГЛАСОВАНО:

Зав. отделом аспирантуры


_____ Сергачева М.Е.

Зам. первого проректора по УР-начальник УМУ


_____ Крайник О.М.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Программа кандидатского экзамена по дисциплине физическая химия (далее – программа кандидатского экзамена) разработана в соответствии с:

- Федеральным законом от 29 декабря 2012 г. № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации»;
- Постановлением Правительства Российской Федерации от 30 ноября 2021 г. № 2122 «Об утверждении положения о подготовке научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре);
- Приказом Минобрнауки России от 20.10.2021 № 951 «Об утверждении федеральных государственных требований к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), условиям их реализации, срокам освоения этих программ с учетом различных форм обучения, образовательных технологий и особенностей отдельных категорий аспирантов (адъюнктов)» (Зарегистрировано в Минюсте России 23.11.2021 № 65943);
- Приказом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации от 24 февраля 2021 г. № 118 «Об утверждении номенклатуры научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, и внесении изменения в Положение о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденное приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 10 ноября 2017 г. № 1093»;
- Приказом Минобрнауки России от 28.03.2014 № 247 (в ред. Приказа Минобрнауки России от 05.08.2021 № 712) «Об утверждении порядка прикрепления лиц для сдачи кандидатских экзаменов, сдачи кандидатских экзаменов и их перечня»;
- уставом ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»;
- локальными нормативными актами АлтГУ в сфере образовательной и научной деятельности.

1.2. Программа кандидатского экзамена регламентирует цель, задачи, содержание, организацию кандидатского экзамена, критерии оценки сформированности компетенций соискателя ученой степени кандидата наук, включает перечень вопросов, выносимых на кандидатский экзамен, рекомендации по подготовке к кандидатскому экзамену, в том числе перечень литературы и ресурсов информационно-телекоммуникационной сети Интернет, необходимых для подготовки к кандидатскому экзамену.

2. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

2.1. Целью проведения кандидатского экзамена является определение уровня сформированности знаний, умений, навыков по дисциплине органическая химия, оценка степени подготовленности соискателя ученой степени кандидата наук (аспиранта / прикрепленного лица) к проведению научных исследований, готовности к самостоятельной исследовательской деятельности по проблемам физической химии, степени исследовательской культуры.

2.2. Задачи кандидатского экзамена:

- проверить у аспиранта / прикрепленного лица умение критически анализировать и оценивать современные научные достижения, генерировать новые идеи при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях; способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области физической химии;
- установить уровень готовности аспиранта/прикрепленного лица решать следующие профессиональные задачи:
 - знать принципы планирования и проведения научного исследования;
 - уметь планировать и организовывать научные исследования; продвигать научные достижения в профессиональной деятельности;

– владеть навыками получения научных результатов, их анализа и презентации.

3. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

Программа кандидатского экзамена включает ключевые вопросы физической химии. Основу программы кандидатского экзамена составляют теоретические положения физической химии; система знаний о химической связи и строении органических соединений, основных типах и механизмах реакциях в органической химии, закономерностях их протекания; принципы синтеза органических веществ и методы определения их строения.

Проведение кандидатского экзамена осуществляется в форме открытого заседания экзаменационной комиссии. Кандидатский экзамен проводится в устной форме.

Экзаменационные билеты включают три вопроса из программы кандидатского экзамена по специальности. Для подготовки к ответу аспиранту отводится не более 90 минут, а на ответ — не более 30 минут. При ответе на вопросы экзаменационного билета члены экзаменационной комиссии могут задавать дополнительные вопросы аспиранту только в рамках содержания вопросов экзаменационного билета. Во время заседания экзаменационной комиссии ведётся протокол в соответствии с установленным образцом. Решение экзаменационной комиссии принимается на закрытом заседании простым большинством голосов членов комиссии. Уровень знаний оценивается на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». Результаты экзамена оформляются протоколом и объявляются всем аспирантам группы в тот же день после завершения сдачи кандидатского экзамена.

4. ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ (ВОПРОСОВ), ВЫНЕСЕННЫХ НА КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

1. Электрические и магнитные свойства.
2. Межмолекулярные взаимодействия. Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.
3. Основные результаты и закономерности в строении молекул. Строение конденсированных фаз.
4. 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.
5. 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 Кирхгоффа.
6. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.
7. Второй закон термодинамики. Энтропия и её 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.
8. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и

- изохоры химической реакции. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.
9. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и её использование для расчетов химических равновесий.
 10. 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. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.
 11. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Кновалова. Азеотропные смеси.
 12. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.
 13. Адсорбция. Виды адсорбции. Динамический характер адсорбционного равновесия. Изотермы и изобары адсорбции.
 14. Хроматография, различные её типы. Поверхность раздела фаз.
 15. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Эффект Ребиндера. Капиллярные явления.
 16. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства.
 17. Коллигативные свойства растворов. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.
 18. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие. Коэффициенты активности в растворах электролитов.
 19. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе.
 20. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.
 21. Электропроводность растворов электролитов. Числа переноса, подвижность ионов.
 22. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и \square -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана. Статистические средние значения макроскопических величин.
 23. Каноническая функция распределения Гиббса. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия. Составляющие внутренней энергии, теплоёмкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.
 24. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных си-

- стем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.
25. Распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Ди-рака. 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.
 26. 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 Онзагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.
 27. 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.
 28. Кинетика простых химических реакций.
 29. Кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина.
 30. Кинетика сложных химических реакций.
 31. 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.
 32. Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.
 33. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций.
 34. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.
 35. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермический пути активации молекул. Обмен энергией при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах. Теория активных столкновений.
 36. Теория переходного состояния (активированного комплекса).
 37. 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.
 38. Фотохимические и радиационнохимические реакции. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

39. Фотохимические реакции.
40. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.
41. Гомогенный катализ.
42. Ферментативный катализ.
43. Гетерогенный катализ.
44. Квантовая теория химической связи. Представление молекулярных орбиталей (МО) в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). АО Слейтеровского типа Гауссовские орбитали (ГО). Метод ССП МО ЛКАО.
45. Натуральные орбитали, локализованные орбитали. Метод обобщённых валентных связей (ОВС).
46. Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул.
47. Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности.
48. Точечные группы симметрии. Неприводимые представления групп. Характеры представлений. Правила отбора для электронных переходов.
49. Симметрия и свойства молекул. Элементы операции симметрии каркаса ядер. Операции симметрии и классификация молекулярных орбиталей двухатомных молекул. σ , π - орбитали. Связывающие и разрыхляющие орбитали.
50. Полуэмпирические методы квантовой химии. Метод Хюккеля. Полуэмпирические методы квантовой химии: методы пренебрежения дифференциальным перекрытием. Сопряжённые соединения, ароматичность Индексы реакционной способности: индексы свободной валентности, заряды на атомах.
51. Корреляционные диаграммы МО для двухатомных молекул.
52. Квантово-химическое описание элементарного акта химической реакции. Путь реакции и координата реакции на потенциальной поверхности. Переходное состояние. Симметрия реагентов, переходного состояния и продуктов реакции. Расчёт кинетических закономерностей химических систем методом молекулярной механики.
53. Качественный анализ возможных механизмов химической реакции на основе ППЭ. Корреляционные правила Вудворда-Хофмана при анализе возможных механизмов химических реакций. Теория граничных орбиталей Фукуи. Роль туннелирования в химических реакциях.
54. Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул. Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.
55. Уравнение Шрёдингера для атомов и молекул как композитов ядер и электронов. Спутывание электронного и ядерного движения. Разделение электронного и ядерного движения в адиабатическом приближении.
56. Поверхность потенциальной энергии. Электронные, колебательные и вращательные состояния. Роль представлений о поверхности потенциальной энергии в современной структурной теории химии.

57. Электронное волновое уравнение. Электронная плотность и её изменения при переходе от разделённых атомов к молекуле. Основы метода матриц плотности. Редуцированные матрицы плотности.
58. Построение приближённых решений электронного уравнения на основе вариационного принципа. Одноэлектронное приближение. Метод Хартри-Фока (самосогласованного поля). Орбитали и орбитальные энергии. Полная энергия квантово-химической частицы.
59. Уравнения метода Хартри-Фока для простейших молекул
60. Теорема Купманса и фотоэлектронные спектры.
61. Метод конфигурационных взаимодействий. Метод функционала плотности.
62. Электронное строение атомов. Электронные конфигурации и термы атомов. Сложение моментов для атомов. Правила Хунда. Электронное строение атомов и периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

5. ПЕРЕЧЕНЬ ДОКУМЕНТОВ И МАТЕРИАЛОВ, КОТОРЫМИ РАЗРЕШАЕТСЯ ПОЛЬЗОВАТЬСЯ НА КАНДИДАТСКОМ ЭКЗАМЕНЕ

Периодическая таблица химических элементов Д.И. Менделеева, таблица растворимости кислот, солей и оснований в воде, электрохимический ряд напряжения металлов, непрограммируемый калькулятор.

6. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ СФОРМИРОВАННОСТИ КОМПЕТЕНЦИЙ

Результаты кандидатского экзамена определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Примерные критерии оценивания ответа аспиранта / прикрепленного лица на кандидатском экзамене

Оценка уровня знаний по каждому вопросу осуществляется по пятибалльной шкале со следующим принципом перерасчета:

- «отлично» – 5 баллов;
- «хорошо» – 4 балла;
- «удовлетворительно» – 3 балла;
- «неудовлетворительно» – 1-2 балла.

При оценивании ответов на каждый из вопросов экзаменационного билета учитываются следующие критерии:

Ответ на вопрос исчерпывающий, продемонстрировано понимание и знание сути вопроса в полном объеме. Замечаний нет.	5 баллов
Ответ на вопрос неполный, но раскрывающий основную суть вопроса, продемонстрировано понимание и знание вопроса в достаточном объеме. Замечания незначительные.	4 балла
Ответ неполный с существенными замечаниями, знания по вопросу фрагментарные и частичные, в том числе и по тематике диссертационного исследования.	3 балла
Ответ на вопрос отсутствует или дан неправильный	1-2 балла

Итоговая оценка за кандидатский экзамен выставляется решением экзаменационной комиссии:

«отлично» – при наличии не менее 80% 5-балльных ответов и отсутствии 3-2-1-балльных ответов;

«хорошо» – при наличии не менее 80% 4-балльных ответов и отсутствии 2-1-балльных ответов;

«удовлетворительно» – при наличии более 20% 3-балльных ответов и отсутствии 2-1-балльных ответов;

«неудовлетворительно» – при наличии 1-2 балльного ответа (или отказа отвечать на вопрос).

7. ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ

6.1.1. Основная литература		
Заглавие	Издательство, год	Эл. адрес
Физическая химия: Учебные пособия	Издательство "Лань", 2016	https://e.lanbook.com/book/87726
Физическая химия: Учебная литература для ВУЗов	ПГТУ, 2016	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=459522
6.1.2. Дополнительная литература		
Заглавие	Издательство, год	Эл. адрес
Физическая химия: Учебники и учебные пособия для ВУЗов	Издательство Уральского университета, 2014	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=275805

7.3. Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы:

<http://www.lib.asu.ru> электронные ресурсы научной библиотеки АлтГУ

<http://www.rsl.ru> РГБ Российская государственная библиотека

<http://ben.irex.ru> БЕН Библиотека естественных наук

<http://www.gpntb.ru> Государственная публичная научно-техническая библиотека

<http://ban.ru.ru> БАН Библиотека Академии наук

<http://www.nlr.ru> РНБ Российская национальная библиотека

<http://www.elibrary.ru> Научная электронная библиотека РФФИ

<http://www.lib.msu.su> Библиотека МГУ

8. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОДГОТОВКЕ К СДАЧЕ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

Подготовка к экзамену способствует закреплению, углублению и обобщению знаний, получаемых, в процессе обучения, а также применению их к решению практических задач. Готовясь к экзамену, аспирант ликвидирует имеющиеся пробелы в знаниях, углубляет, систематизирует и упорядочивает свои знания. На экзамене аспирант демонстрирует то, что он приобрел в процессе обучения по дисциплине.

Требования к организации подготовки к экзаменам те же, что и при занятиях в течение семестра, но соблюдаться они должны более строго. Вначале следует просмотреть весь материал по сдаваемой дисциплине, отметить для себя трудные вопросы. Обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения, используя при этом листы опорных сигналов.

Систематическая подготовка к занятиям в течение семестра позволит использовать время экзаменационной сессии для систематизации знаний.

В период подготовки к экзамену аспиранты могут получить у экзаменатора - преподавателя, проводивший лекционный курс индивидуальные и групповые консультации.

9. ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Образец экзаменационного билета для проведения кандидатского экзамена.

Экзаменационный билет № 1

1. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса.
2. 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.
3. Теорема Купманса и фотоэлектронные спектры.