

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Марийский государственный университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по инновационной
деятельности

(подпись)

/ К.Н. Белослудцев

«19» января 2026 г.

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПРИ ПРИЁМЕ
НА ОБУЧЕНИЕ ПО ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМ ПРОГРАММАМ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ - ПРОГРАММАМ ПОДГОТОВКИ
НАУЧНЫХ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ
В АСПИРАНТУРЕ**

Научная специальность 1.4.4. Физическая химия

Специальная дисциплина «Физическая химия»

Йошкар-Ола
2026

Настоящая программа составлена в соответствии с Федеральными государственными требованиями к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре, условиями их реализации, сроком освоения этих программ, образовательных технологий, Порядком приема на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре и паспорта научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Программа разработана: доцентом кафедры химии, кандидатом химических наук, доцентом Смотриной Татьяной Валерьевной

Рассмотрена и одобрена на заседании кафедры химии

протокол заседания № 7 от 19 января 2026 г.

 /Т.В. Смотрина/

Основное содержание программы вступительного экзамена

1. Химическая термодинамика

Химическая термодинамика Предмет и задачи химической термодинамики. Основные понятия и определения: термодинамическая система, термодинамические параметры, функции состояния и процесса, внутренняя энергия, теплота и работа. Энтальпия. Понятия равновесного и неравновесного процессов.

Первое начало термодинамики и его приложение к химическим процессам. Термохимия, калориметрические методы определения тепловых эффектов. Понятие теплового эффекта химической реакции. Связь тепловых эффектов при постоянном объеме и при постоянном давлении. Термодинамическое обоснование закона Гесса. Применение закона Гесса для расчета тепловых эффектов. Стандартные теплоты образования и теплоты сгорания соединений. Их применение для вычисления тепловых эффектов.

Понятие теплоемкости, истинная и средняя теплоемкости. Связь между C_p и C_v для идеальных газов. Зависимости теплоемкости от температуры, температурные ряды. Зависимости тепловых эффектов от температуры. Уравнение Кирхгофа и его анализ. Интегральные формы уравнения Кирхгофа. Высокотемпературные составляющие энтальпии.

Понятия самопроизвольного и несамопроизвольного, обратимого и необратимого процессов. Термодинамическое равновесие. Второе начало термодинамики, формулировки, математическая запись. Энтропия. Применение энтропии как критерия равновесия и направления самопроизвольных процессов в изолированных системах.

Постулат Планка. Расчет абсолютной энтропии вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях. Расчет изменения энтропии химических реакций по справочным данным при различных температурах.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики. Энергии Гиббса и Гельмгольца. Термодинамические потенциалы как критерии равновесия и направленности термодинамических процессов в закрытых системах. Расчеты энергии Гиббса и Гельмгольца по справочным величинам. Уравнения максимальной работы Гиббса-Гельмгольца.

Статистическое истолкование второго начала термодинамики. Понятие о термодинамической вероятности состояния системы. Статистическая формулировка второго начала термодинамики. Уравнение Больцмана-Планка, связывающее энтропию и термодинамическую вероятность. Распределение частиц идеального газа по энергиям в состоянии равновесия. Понятие суммы состояний.

2. Химическое равновесие. Термодинамический расчет реакционных систем

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 и направление протекания химической реакции. Константа равновесия и стандартная энергия Гиббса реакции. Константа равновесия при различных способах выражения состава реакционной смеси. Влияние давления на равновесие химической реакции. Гетерогенное равновесие.

Влияние температуры на константу равновесия. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Принцип смещения химического равновесия. Выбор оптимальных условий для проведения реакции.

3. Фазовые равновесия и свойства растворов

Основные понятия: фаза, составляющее вещество и компонент системы, термодинамические степени свободы. Правило фаз Гиббса. Условия равновесия фаз. Фазовые переходы. Сосуществование фаз. Диаграмма состояния. Принципы анализа диаграмм состояния.

Основной закон фазового равновесия. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса, его использование для расчета фазовых равновесий в однокомпонентных системах. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Диаграмма состояния воды.

Общая характеристика растворов. Газовые, жидкие, твердые. Способы выражения концентраций растворов. Парциальное давление. Закон Дальтона.

Идеальные и предельно разбавленные растворы. Энергия Гиббса и химический потенциал компонентов раствора. Стандартные состояния компонентов раствора. Неидеальные растворы. Сольватация и гидратация. Химический потенциал компонента неидеального раствора. Активность, коэффициент активности, экспериментальные методы их определения. Выражение констант равновесия в неидеальных растворах. Интегральная и дифференциальная теплоты растворения, энтропия смешения.

Равновесие пар – жидкость в двухкомпонентной системе. Давление насыщенного пара компонента над раствором. Закон Рауля для идеальных и предельно разбавленных растворов. Влияние диссоциации растворенного вещества. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения для идеальных растворов. Криоскопия и эбулиоскопия. Определение молярной массы органических веществ методами криоскопии и эбулиоскопии.

Осмотическое давление растворов. Влияние диссоциации растворенного вещества. Понятие изотонического коэффициента. Обратный осмос, его использование для очистки стоков и опреснения воды.

Закон Рауля для неидеальных растворов. Причины отклонения от закона Рауля. Диаграммы состояния в координатах давление-состав и температура-состав. Анализ диаграмм. Закономерности общего давления пара летучих смесей. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем жидкость – пар с полной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе. Идеальные летучие смеси. Первый закон Коновалова. Разделение неограниченно смешивающихся жидкостей методом перегонки. Понятие о ректификации. Отклонения от идеальности. Азеотропия. Второй закон Коновалова. Диаграммы систем жидкость – пар с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе. Диаграммы систем с полной взаимной нерастворимостью компонентов в жидкой фазе.

Растворимость газов в жидкостях. Влияние температуры на растворимость газов. Закон Генри.

Равновесие жидкость – твердое тело в двухкомпонентных системах. Уравнение Шредера как частный случай уравнения изобары. Влияние температуры на растворимость твердых тел в жидкостях. Особенности растворимости при образовании неидеальных растворов.

Построение диаграмм плавкости по кривым охлаждения. Диаграммы плавкости с образованием устойчивых и неустойчивых химических соединений, твердых растворов, их анализ. Правила соединительной прямой и рычага.

4. Электрохимические равновесия

Равновесия в растворах электролитов. Образование растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты. Теория электролитической диссоциации. Константа и степень электролитической диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Зависимость степени диссоциации от концентрации, температуры, природы растворителя. Термохимические эффекты в растворах электролитов. Электролитическая диссоциация воды. Недостатки теории электролитической диссоциации. Теория межионного взаимодействия. Понятие активности и коэффициента активности. Ионная сила раствора.

Термодинамические основы теории межионного взаимодействия. Теория Дебая-Гюккеля. Модель раствора электролита по Дебаю-Хюккелю. Расчет энергии межионного взаимодействия и коэффициентов активности. Уравнения, связывающие коэффициент активности с ионной силой растворов. Ион-ионное взаимодействие в концентрированных растворах, ассоциация ионов.

Электрическая проводимость электролитов. Основные механизмы переноса тока в растворах, расплавах и твердых электролитах. Удельная, эквивалентная и молярная электрическая проводимость. Зависимость электрической проводимости слабых и сильных электролитов от концентрации и температуры. Подвижность ионов, их зависимость от температуры, природы ионов и вязкости растворителя. Вывод основных соотношений электрической проводимости. Числа переноса и методы их определения. Методы экспериментального измерения электрической проводимости электролитов. Кондуктометрия. Классическая теория электрической проводимости электролитов. Теория электрической проводимости Дебая-Онзагера. Коэффициент электрической проводимости. Эффекты в электролитах в условиях электрической проводимости. Аномалии электрической проводимости. Диффузия в растворах электролитов. Законы Фика.

Термодинамика ЭДС. Равновесные электродные потенциалы. Термодинамическое выражение для равновесного электродного потенциала. Электроды электрохимических систем и их классификация. Электрохимические системы: физические, концентрационные, химические. Потенциометрия. Расчет термодинамических величин на основе измеренных обратимых ЭДС. Механизм образования ЭДС и природа электродного потенциала. Скачки потенциала в электрохимических системах. Выражение ЭДС и электродного потенциала через алгебраическую сумму гальвани- и вольта-потенциалов. Электрокапиллярные явления. Теории и строение двойного электрического слоя на границе раздела электрод-электролит.

5. Химическая кинетика и катализ

Формальная кинетика простых реакций. Теории химической кинетики. Кинетическая классификация химических реакций. Понятие о скорости химической реакции, механизме реакции. Формальная и молекулярная кинетика. Методы экспериментального изучения кинетики химических реакций. Основной постулат химической кинетики. Константа скорости. Порядок и молекулярность реакции. Кинетически необратимые реакции нулевого, первого, второго, третьего и n -го порядков. Период полураспада. Интегральные и дифференциальные методы определения порядка и константы скорости простых реакций.

Интегрирование уравнения второго порядка при неравных начальных концентрациях реагентов. Сложные реакции. Интегрирование уравнений для кинетики обратимых и параллельных реакций. Последовательные односторонние мономолекулярные реакции. Интегрирование кинетических уравнений и их анализ. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна, границы его применимости. Понятия о лимитирующей стадии процесса и механизме реакции.

Влияние температуры на скорость химической реакции. Температурный коэффициент скорости реакции. Уравнение Аррениуса. Понятие эффективной энергии активации, источники активации молекул. Экспериментальное определение энергии активации.

Основы теорий активных столкновений. Эффективный диаметр столкновений. Применение теории к бимолекулярным реакциям. Расчет константы скорости. Стерический фактор.

Основные положения теории активированного комплекса. Переходное состояние, поверхность потенциальной энергии и энергетический профиль пути реакции. Анализ основного уравнения теории активированного комплекса. Термодинамический аспект

теории, теплота и энтропия активации. Предэкспоненциальный множитель в теории активированного комплекса.

Реакции в растворах. Кинетика ионных реакций. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Первичный и вторичный солевые эффекты. Влияние сольватации на кинетические параметры гомо- и гетеролитических реакций.

Цепные реакции. Длина цепи, стадии цепных реакций. Кинетика неразветвленных цепных реакций. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Квантовый выход. Основные типы фотохимических реакций.

Катализ Особенности явления катализа и свойства катализаторов (катализ и химическое равновесие, активность, селективность катализаторов). Влияние катализаторов на кинетические параметры реакций.

Гомогенный катализ. Классификация гомогенно-каталитических реакций. Роль образования промежуточных соединений. Уравнение кинетики гомогенно-каталитических реакций. Промежуточные соединения Аррениуса и Вант-Гоффа. Металлокомплексный и кислотно-основной катализ. Автокатализ и ингибирование в гомогенно-каталитических реакциях.

Ферментативный катализ. Основные представления о строении ферментов. Причины их высокой активности и селективности. Коферменты. Кинетика ферментативных реакций. Применение ферментативного катализа в новых отраслях химической технологии.

Адсорбция и гетерогенный катализ. Особенности гетерогенно-каталитических процессов. Роль хемосорбции в каталитическом акте. Природа активных центров и поверхностных промежуточных соединений. Промотирование и отравление катализаторов. Стадии гетерогенно-каталитических процессов. Механизм гетерогенного катализа. Мультиплетная теория. Принципы геометрического и энергетического соответствия. Теория активных ансамблей. Понятие об электронной теории гетерогенного катализа. Гетерогенный катализ в химической технологии.

Критерии оценки

Вступительный экзамен проводится по билетам в соответствии с заявленной программой. Содержание экзамена в аспирантуру охватывает все минимальное содержание, установленное Федеральными государственными требованиями к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре, условиями их реализации, сроком освоения этих программ, образовательных технологий. Экзамен проводится по экзаменационным билетам, включающим 2 вопроса из программы вступительных испытаний и 1 – собеседование по научным публикациям поступающего (по реферату при отсутствии публикаций).

Для определения качества ответа на вступительных экзаменах при поступлении в аспирантуру учитываются следующие критерии: соответствие теме; полнота раскрытия вопроса, подкрепление теоретических положений примерами; правильность фактического материала; научный уровень; логическая последовательность изложения материала; знание терминологии; степень осознанности понимания изученного; правильное речевое оформление (научный стиль изложения, соответствие нормам современного литературного языка).

Вступительные испытания по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров оцениваются:

80-100 баллов - отлично,

60-79 баллов – хорошо,

40-59 баллов – удовлетворительно;

Ниже 40 баллов – неудовлетворительно

Отлично	Ответ полный и развёрнутый. Просматривается понимание
---------	---

	существа проблемы и путей её решения. Продемонстрированы умения выделять существенные признаки понятий и причинно-следственные связи явлений; умения включаться в дискуссию, аргументировать свою позицию, выражать отношение к тем или иным точкам зрения. Ответ структурирован, логичен, терминологически обоснован, умеет тесно увязывать теорию с практикой. Речь коммуникативно целесообразная.
Хорошо	Ответ в целом полный и аргументированный. Прослеживается умение выделять главное и существенное, анализировать разные точки зрения на проблему, при этом не всегда чётко аргументирована собственная позиция. Ответ выстроен логически верно, выявлены существенные признаки понятий, явлений, дана их чёткая интерпретация, сделаны обоснованные выводы. Речь коммуникативно целесообразная.
Удовлетворительно	Ответ в целом раскрывает содержание вопроса, но допущены существенные отклонения от темы, Прослеживается понимание заявленной проблемы, но при этом обнаруживается недостаточная последовательность и логичность суждений. Допущены неточности в раскрытии понятий, теорий, явлений. Прослеживается попытка анализировать информацию с разных точек зрения, но не делаются обоснованные выводы.
Неудовлетворительно	Ответ не полный, не аргументирован. Представлены разрозненные знания по существу вопроса. Допущены ошибки в определении понятий и их интерпретации. Обнаруживается фрагментарность изложения материала, нарушение логики представления понятий, явлений, теорий. Ответ требует уточнения и коррекции. Не получены ответы по основополагающим вопросам дисциплины. Речь отличается коммуникативно нецелесообразными проявлениями.

Оценка ответов на вступительном экзамене проводится экзаменационной комиссией, действующей на основании приказа.

Минимальное количество баллов не может быть изменено в ходе приема.

Максимальное количество баллов за вступительный экзамен – 100 баллов, минимальное количество – 40 баллов.

Рекомендуемая литература

а) основная литература:

1. Булидорова Г.В. Физическая химия. Книга 1. Основы химической термодинамики. Фазовое равновесие. (Учебник для вузов) / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов – М.: «КДУ», «Университетская книга». – 2016. – 516с.

2 Булидорова Г.В. Физическая химия. Книга 2. Электрохимия. Химическая кинетика. (Учебник для вузов) / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов – М.: «КДУ», «Университетская книга», 2016. – 456с.

3. Вишняков А.В. Физическая химия для бакалавров. / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. – Тула: Архивариус, 2014. – 660 с.

4. Основы физической химии (в 2 томах). / В.В. Еремин, И.А. Успенская, С.И. Каргов и др. – М.: Би-ном. Лаборатория знаний, 2013 – 538 с.

5. Ярославцев А.Б. Основы физической химии. / А.Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2013 – 264 с.

6. Борисов И.М. Введение в физическую химию / И.М. Борисов. – С-Пб.: Лань, 2023. – 216 с.

7. Свиридов В.В. Физическая химия / В.В. Свиридов, А.В. Свиридов. – С-Пб.: 2022. – 600 с.

б) дополнительная литература:

1. Абраменков А.В. Практикум по физической химии. Кинетика и катализ. Электрохимия. Учебное пособие для вузов. / А.В. Абраменков. – С-Пб: Academia, 2012 – 305 с.

2. Козадеров О.А. Современные химические источники тока / О.А. Козадеров, А.В. Веденский. – М.: Лань, 2025. – 132 с.

3. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. 4-е изд. / М.Х. Карапетьянц. – М.: Книжный дом "Либроком", 2013 – 584 с.

4. Дамаскин Б.Б. Электрохимия. Учебное пособие 3-е издание, исправленное. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – С-Пб.: Лань, 2015.

5. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии. Учебное пособие / А.Н. Васюкова, О.П. Задачаина, Н.В. Насонова, Л.И. Перепелкина. – С-Пб.: Лань, 2014. – 360 с.

6. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учеб. для вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; Под ред. А. Г. Стромберга. – 7-е изд., стер. – М.: Высшая школа, 2009. – 527 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

1. РГБ (Объединенный электронный каталог) (http://aleph.rsl.ru/F/?func=file&file_name=find-a)

2. ЭК ГПНТБ СО РАН (<http://www.spsl.nsc.ru/>)

3. ЭК ГПНТБ России (<http://www.gpntb.ru/>)

4. РНБ (Электронный каталог с 1986 г.; Генеральный алфавитный каталог книг на русском языке 1725-1997 гг.) (<http://www.nlr.ru:8101/poisk/>)

5. http://en.wikipedia.org/wiki/Physical_chemistry

6. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/phys.html>