

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮГО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ЮЗГУ)

УТВЕРЖДАЮ
Председатель
Приемной комиссии



С.Г. Емельянов

(подпись)

« 28 » марта 2022 г.

**ПРОГРАММА
К ВСТУПИТЕЛЬНОМУ ЭКЗАМЕНУ В АСПИРАНТУРУ**

по научной специальности

1.4.4. Физическая химия

Курск 2022 г.

Программа вступительных испытаний формируется на основе соответствующих федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по программе специалитета и программе магистратуры.

I Элементы учения о строении вещества

1.1. Поляризация неполярных и полярных молекул в постоянном и переменном электрическом поле. Слагаемые поляризации и поляризуемости молекул. Уравнение Дебая. Дипольный момент. Влияние на поляризацию температуры и частоты переменного электрического поля. Рефракция молекул, ее свойства, применение в химической практике.

1.2 Основные понятия спектроскопии. Общая характеристика молекулярных спектров, их значение. Спектры поглощения. Закон Ламберта-Бугера-Бееера и причины отклонений от него. Применение спектроскопии в химии.

II Химическая термодинамика

2.1 Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Основные понятия и определения в термодинамике. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Система, параметры состояния, внутренняя энергия, энтальпия. Изолированные, открытые и закрытые системы.

2.2 Уравнения состояния: идеального газа, реальных газов (Ван-дерВаальса, Бертелло). Вириальное уравнение состояния. Теорема о соответственных состояниях и приведенное уравнение состояния. Коэффициент сжимаемости.

2.3 Теплота и работа. Работа расширения идеального газа в разных процессах. Внутренняя энергия системы, ее свойства, физический смысл. Первое начало термодинамики. Энтальпия. Связь между изменением энтальпии и изменением внутренней энергии системы. Виды энтальпий химических и физических изменений. Понятие и свойства теплоемкости системы. Зависимость теплоемкости от температуры.

2.4 Теплота процессов при постоянном объеме и при постоянном давлении. Закон Гесса и его следствия. Циклы Борна-Хабера. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплота образования. Методы расчета тепловых эффектов реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа.

2.5 Второй закон термодинамики и его различные формулировки. [Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно-Клаузиуса. Понятие о методе Каратеодори]. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Направление протекания процесса в изолированной системе и условия равновесия такой системы. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах.

2.6 Постулат Планка. Абсолютные энтропии химических соединений. Принцип недостижимости абсолютного нуля температуры. Третье начало термодинамики. (Тепловая теорема Нернста). Энтропия и термодинамическая вероятность системы.

III Химическое равновесие

3.1 Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса и их свойства. Характеристические функции. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов в закрытой системе, выраженные через характеристические функции.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца и его роль в химии.

3.2 Химические потенциалы, их определение, вычисление и свойства. Химический потенциал идеального и неидеального газов, компонентов в идеальном и неидеальном растворах. Метод летучести (фугитивности) Льюиса. Коэффициент летучести. Различные методы вычисления летучести и коэффициента летучести из опытных данных. Активность и коэффициент активности. Первое и второе стандартные состояния.

3.3. Равновесие химических реакций. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и ее связь с изменением энергии Гиббса. Стандартная энергия Гиббса реакции. Константы равновесия в разных системах, их взаимосвязь. Уравнение изотермы химической реакции.

3.4 Принцип смещения равновесия. Влияние давления на равновесие химической реакции. Зависимость константы равновесия от температуры. Гетерогенное химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры реакции.

3.5. Современные методы расчета химических равновесий. Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов. Выходы продуктов при совместном протекании нескольких химических реакций.

3.6. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH. Кислотноосновные индикаторы. Буферные растворы и их использование в химической практике. Буферная емкость.

3.7. Равновесия в растворах гидролизующихся солей. Константа и степень гидролиза. Равновесия в системах: осадок-насыщенный раствор. Произведение растворимости и произведение активностей. Солевой эффект. Равновесия в растворах комплексных соединений. Константы нестойкости комплексов.

IV Химическая кинетика

4.1 Основы формальной кинетики. Закон действующих масс. Скорость, порядок и константа скорости реакции. Молекулярность элементарной химической реакции. Причины расхождения порядка реакции и ее молекулярности. Простые и квазипростые реакции. Кинетическая классификация реакций.

4.2 Кинетические уравнения реакций различных порядков и уравнения кинетических кривых, получение анаморфозы кинетической кривой.

4.3 Способы определения порядка и константы скорости реакции. Прямая и обратная задачи химической кинетики.

4.4 Понятие о сложных реакциях, кинетика обратимых, параллельных, последовательных реакций первого порядка. Сопряженные и автокаталитические реакции. Принцип независимости элементарных стадий. Лимитирующая стадия реакции. Стационарное и квазистационарное протекание реакции.

4.5 Зависимость скорости реакции и константы скорости от температуры.

Уравнение Аррениуса. Теория активных столкновений. Энергия активации. Способы определения энергии активации.

4.6 Теория переходного состояния или активированного комплекса на примере бимолекулярной реакции. Теория абсолютных скоростей реакций. Активированный комплекс. Трансмиссионный коэффициент. Уравнение Эйринга.

4.7 Кинетические особенности реакций в растворах. Диффузионный механизм кинетики. Пара столкновений. Применение теории абсолютных скоростей реакций к растворам. Первичный и вторичный солевые эффекты.

4.8 Основы теории кинетики цепных реакций. Роль радикалов и колебательно-возбужденных атомов в цепных реакциях. Простые и разветвленные цепи. Возникновение и обрыв цепей. Длина цепи и ее смысл. Горение и взрыв. Зависимость границ воспламенения и взрываемости от температуры и давления. Соотношение скоростей тепловыделения при протекании реакции и теплоотдачи через стенку реактора.

4.9 Особенности фотохимических и радиационно-химических реакций. Основные законы фотохимии. Квантовый выход. Практическое применение фотохимических процессов и радиолиза.

4.10 Кинетика гетерогенных реакций. Соотношение диффузионных и кинетических факторов процесса. Топохимические реакции.

4.11 Кинетика электрохимических реакций. Теория замедленного разрядаионизации. Поляризационные кривые. Катодное восстановление и анодное окисление. Полярография и ее применение.

4.12 Общие свойства катализаторов. Классификация и особенности каталитических реакций. Влияние катализатора на энергию активации. Степень компенсации. Слитный и раздельный механизмы каталитических реакций. Каталитическая активность и селективность. Соотношение Бренстеда-Поляни.

4.13 Гомогенный катализ. Основные типы. Кислотно-основной катализ в водных средах. Роль промежуточных продуктов. Металлокомплексный и ферментативный катализ.

4.14 Гетерогенный катализ. Физическая и химическая адсорбция. Скорость гетерогенно-каталитической реакции. Закон действующих поверхностей. Основные теории гетерогенного катализа.

V Фазовые равновесия

5.1 Термодинамическая теория фазовых равновесий. Понятие "степень свободы". Правило фаз Гиббса. Равновесные соотношения при фазовых переходах. Вывод и интегрирование уравнения Клайперона-Клаузиуса для процессов плавления твердых тел, испарения жидкостей и сублимации твердых тел.

5.2 Однокомпонентные системы. Применение правила фаз к диаграмме состояния однокомпонентной системы на примере воды. Энантиотропные и монокотропные превращения.

5.3 Физико-химический анализ. Термический анализ. Неизоморфные двухкомпонентные системы. Фазовая диаграмма системы с простой эвтектикой. Криогидратные системы. Применение систем с эвтектикой.

5.4 Отражение на диаграммах состояния химических реакций между составляющими неизоморфной двухкомпонентной системы. Характеристика свойств систем с конгруэнтным и инконгруэнтным плавлением химического соединения.

5.5 Диаграмма состояния неизоморфной двухкомпонентной системы, где компоненты ограниченно растворимы в жидкой фазе. Правило прямолинейного диаметра Алексеева. Типы твердых растворов. Диаграмма состояния изоморфной двухкомпонентной системы, где компоненты полностью растворимы в жидкой и твердой фазе.

5.6 Способ изображения и интерпретации пространственных диаграмм состояния трехкомпонентных жидких систем и их изотермических проекций. Системы с тройной эвтектикой.

VI Равновесные свойства растворов

6.1 Общая характеристика растворов. Физическая и химическая теории растворов. Давление пара над растворами. Законы Рауля и Генри. Принцип классификации растворов на идеальные, предельно разбавленные и реальные. Причины отклонения растворов от идеальности. Криоскопический и эбулиоскопический законы Рауля.

6.2 Изменение термодинамических функции при образовании газовых смесей. Растворимость газов и твердых веществ. Факторы, определяющие растворимость газов в жидкостях (растворителе, растворе электролита). Графический способ определения энтальпии плавления вещества по температурной зависимости его растворимости.

6.3 Явление осмоса. Осмотическое давление растворов. Термодинамический вывод уравнения Вант-Гоффа. Использование осмотического давления для определения молекулярных масс веществ. Термодинамика распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Закон распределения для идеальных и реальных систем. Экстракция и ее применение.

6.4 Перегонка летучих жидких смесей. Диаграммы зависимости температуры кипения и общего давления пара от состава жидкости и пара бинарной смеси неограниченно смешивающихся жидкостей. Первый и второй законы Коновалова. Системы с положительным и отрицательным азеотропом.

6.5 Ограниченно растворимые и практически взаимно нерастворимые летучие смеси. Теоретическое обоснование фракционной дистилляции и перегонки с водяным паром. Особенности перегонки частично смешивающихся жидкостей. Гетероазеотроп.

VII Электрохимические свойства растворов. Гетерогенное равновесие в растворах электролитов

7.1 Термодинамическая теория растворов электролитов. Причины электролитической диссоциации. Основные положения теории электролитической диссоциации. Изотонический коэффициент. Активность и

коэффициент активности электролитов. Правило ионной силы. Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Ионная атмосфера.

7.2 Электропроводность растворов. Факторы, влияющие на удельную и эквивалентную электропроводность. Закон Кольрауша. Коэффициент электропроводности. Подвижность ионов. Закон разведения Оствальда. Эмпирическая формула Кольрауша. Основы теории электрической проводимости Онзагера. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Числа переноса ионов. Определение чисел переноса ионов способом Гитторфа. Кондуктометрия.

7.3 Гальванический элемент, его электродвижущая сила и термодинамические характеристики. Зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от температуры. Концентрационная зависимость Э.Д.С. Уравнение Нернста. Классификация гальванических элементов. Химические и концентрационные цепи. Диффузионный потенциал.

7.4 Электродные процессы. Электрохимический потенциал. Условие электрохимического равновесия. Параметры, определяющие электрохимический потенциал электродов. Равновесный и стандартный электродные потенциалы. Классификация электродов. Межфазная разность потенциалов для электродов 1 рода (обратимых относительно катиона), 2 рода (обратимых относительно аниона), окислительно-восстановительных и газовых электродов. Потенциометрия.

Литература

1. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория и задачи/ Учебное пособие/ В.В. Еремин и [др].- М.: Экзамен. 2005. 480 (УМО РФ)
2. Стромберг А. Г. Физическая химия [Текст] : учебник / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; под ред. А. Г. Стромберга. - 6-е изд., стер. - М. : Высшая школа, 2006. - 527 с. : ил. - ISBN 5-06-003627-8
3. Электрохимия [Текст] / Ф. Миомандр и др. М.: Техносфера. 2008. 360 с.
4. Еремин, В.В. Задачи по физической химии/ Учебное пособие/ В.В. Еремин и [др].- М.: Экзамен. 2003. 320 (УМО РФ)
5. Бажин, Н.М. Термодинамика для химиков/ Учебник/ Н.М Бажин,. В.А. Иванченко, В.Н. Пармон и [др].- М.: Химия. 2004. 416(МО РФ)
6. Музыкантов, В.Г. Задачи по химической термодинамике/ Учебное пособие/ В.Г. Музыкантов и [др].- М.: Химия. КолосС. 2003.120
7. Колпакова Н.А., Колпаков В.А., Романенко С.В. Физическая химия: Учебное пособие. - Томск: Изд-во ТПУ, 2004. - Ч. 1. - 168 с.
8. Химическая кинетика: учебное пособие/ Буданов В.В., Ломова Т.Н., Рыбкин В.В. М.: Лань. 2014. 288 с.
9. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика/ И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. Долгопрудный: Интеллект. 2010. 504 с.
10. Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями: Учебное пособие. – М.:Академия, 2003.-316 с. (УМО РФ)

11. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. –М.:Академия, 2003.- 251 с. (УМО РФ).
12. Иванов А.М., Пожидаева С.Д. Введение в кинетику сложных химических реакций. Курск: Из-во Курского гос.техн.ун-та, 2002. 222с.

Шкала оценивания и минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания (для каждого вступительного испытания)

Шкала оценивания			
(критерии выставления баллов)			
49 баллов и менее	50-65 баллов	66-84 баллов	85-100 баллов
Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания – 50 баллов			
<p>Поступающий: - изложил менее 25% материала, требуемого федеральным государственным стандартом подготовки аспиранта по направлению; - продемонстрировал низкий уровень глубины изложения материала по направлению</p>	<p>Поступающий: - изложил от 50% до 75% материала, требуемого федеральным государственным стандартом подготовки аспиранта по направлению; - продемонстрировал уровень глубины изложения материала по направлению выше среднего</p>	<p>Поступающий: - изложил от 75% до 100% материала, требуемого федеральным государственным стандартом подготовки аспиранта по направлению; - продемонстрировал высокий уровень изложения материала по направлению.</p>	<p>Поступающий: - продемонстрировал владение материалом, как по полноте, так и по глубине полностью соответствующим требованиям федеральным государственным стандартом подготовки аспиранта по направлению; - владеет системой научных понятий, культурой мышления; фактами научных теорий; методами и процедурами профессиональной деятельности; умение поставить цель и сформулировать задачи, связанные с реализацией профессиональных функций.</p>

Программа обсуждена и рекомендована для вступительного экзамена в аспирантуру по научной специальности 1.4.4 «Физическая химия» на заседании кафедры фундаментальной химии и химической технологии протокол №10 от «11» 03.2022 г.