



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ИГУ»)

Утверждаю

Проректор по учебной работе
А.И. Вокин

_____ 2022 г.



ПРОГРАММА

**вступительного испытания для поступающих на обучение по программам
подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре**

Научная специальность: 1.4.4 Физическая химия

Иркутск 2022

1. СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Программа вступительного испытания для поступающих на обучение по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 1.4.4 - физическая химия составлена на основании рабочих программ дисциплин «Физическая химия. Химическая термодинамика» и «Физическая химия. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ» для студентов химического факультета Иркутского государственного университета

1. Химическая термодинамика

1.1. Основные понятия и законы термодинамики

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные.

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 Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса.

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.

Третий закон термодинамики. Расчет абсолютного значения энтропии.

Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий.

1.2 Элементы статистической термодинамики

Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Γ - и μ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана. Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

1.3 Растворы. Фазовые равновесия

Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей.

Коэффициенты активности и их определение.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Осмотические явления. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

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.

2. Электрохимические процессы

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

Понятие электрохимического потенциала и условие электрохимического равновесия на границе раздела фаз. Поверхностный, внешний и внутренний потенциалы; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Равновесные электрохимические цепи и их ЭДС. Формула Нернста и уравнение Гиббса-Гельмгольца. Понятие электродного и диффузионного потенциалов. Классификация электродов и электрохимических цепей. Термодинамика гальванического элемента.

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

Химические источники тока, их виды.

3. Кинетика химических реакций

3.1. Химическая кинетика

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.

Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Темкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца – Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.

3.2. Катализ

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических реакций. Механизмы активации в катализе. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического катализа. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Специфический и общий основной катализ, электрофильный и нуклеофильный катализ. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Явления промотирования, модифицирования и отравления каталитических центров. Активность и селективность катализаторов. Формирование гетерогенных катализаторов. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Теории катализа.

2. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ

Основная литература

1. Стромберг, А.Г. Физическая химия [Текст] : учеб. для студ. вузов, обуч. по хим. спец. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. - 4-е изд., испр. - М. : Высш. шк., 2001. - 527 с. : ил ; 25 см. - Библиогр.: с.511-515. - Предм.указ.: с.516-522. - ISBN 5060036278
2. Основы физической химии [Текст] : учеб. пособие для студ. вузов, обуч. по спец. 011000 - Химия и по напр. 510500 - Химия : в 2 т. / В. В. Еремин [и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013 - . - 24 см. - ISBN 978-5-9963-0377-9. Ч. 1 : Теория. - 2013. - 320 с. : ил. - (Учебник для высшей школы). - Библиогр.: с. 309-311. - Предм. указ.: с. 312-319. - ISBN 978-5-9963-0535-3 : 25 экз.
3. Основы физической химии [Текст] : учеб. пособие для студ. вузов, обуч. по спец. 011000 - Химия и по напр. 510500 - Химия : в 2 т. / В. В. Еремин [и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013 - . - ISBN 978-5-9963-0377-9. Ч. 2 : Задачи. - 2013. - 263 с. : ил., табл. - ISBN 978-5-9963-0536-0 : 26 экз.

Дополнительная литература

1. Ипполитов, Е.Г. Физическая химия [Текст] : учеб. для студ. вузов / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков. - М. : Академия, 2005. - 448 с. : ил. ; 22 см. - (Высшее профессиональное образование : педагогические специальности). - Библиогр.: с. 446. - ISBN 5-7695-1456-6 : 30 экз.
2. Байрамов, В.М. Основы химической кинетики и катализа [Текст] : учеб. пособие для студ. хим. фак. ун-тов / В.М. Байрамов. - М. : Академия, 2003. - 252 с. ; 22 см. - Библиогр.: с. 242-243 . - Предм. указ.: с. 244-250 . - ISBN 5-7695-1297-0 : 20 экз.
3. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия [Текст] : учебник / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. - 2-е изд., испр. и перераб. - М. : Химия ; [Б. м.] : КолосС, 2006. - 670 с. ; 21 см. - (Учебники и учебные пособия для студентов вузов). - Библиогр.: с. 659-665. - Предм. указ.: с. 666-670. - ISBN 5-98109-011-1. - ISBN 5-9532-0295-4 : 19 экз.

3. ФОРМА ПРОВЕДЕНИЯ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Экзамен проводится в форме устного собеседования по билетам. В билете три вопроса

4. ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ

1. Термодинамическая система. Состояние системы. Параметры состояния. Уравнения состояния для идеальных и реальных газов.
2. Первый закон термодинамики. Формулировки и аналитическое выражение. Понятия теплоты, работы и энергии.
3. Приложение первого закона термодинамики к физическим системам.
4. Тепловые эффекты химических реакций. Их связь с изменением термодинамических функций. Закон Гесса. Стандартные тепловые эффекты. Методы расчета стандартных тепловых эффектов.
5. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Уравнение Кирхгофа. Расчет теплового эффекта реакции при различных температурах.
6. Второй закон термодинамики: формулировки и аналитические выражения. Критерии самопроизвольного течения процесса и равновесия в изолированных системах.
7. Энтропия. Расчет изменения энтропии в обратимых и необратимых процессах.
8. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.
9. Термодинамические потенциалы
10. Химическое равновесие. Уравнения, изотермы, изобары и изохоры химической реакции.
11. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций.
12. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.
13. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения.
14. Статистические выражения для основных термодинамических функций.
15. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы.
16. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.
17. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.
18. Идеальные растворы. Коллигативные свойства растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Криоскопия. Эбулиоскопия. Осмотические явления.
19. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.
20. Термодинамика агрегатных равновесий. Однокомпонентные системы. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
21. Термодинамика реальных растворов.
22. Парциальные молярные величины и уравнение Гиббса-Дюгема.
23. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.
24. Правило фаз Гиббса и его применение при анализе равновесий.
25. Активность и коэффициенты активности электролитов
26. Теория электролитической диссоциации.
27. Электрическая проводимость электролитов.
28. Электрохимический, внутренний, внешний и поверхностный потенциалы.
29. Контактный скачок потенциала и закон Вольта.
30. ЭДС электрохимического элемента. Уравнение Нернста.
31. Электроды 1,2, 3- рода. Окислительно-восстановительные электроды.

1. Классификация электрохимических цепей.
2. Электрохимические цепи без переноса. Электрохимические цепи с переносом.
3. Термодинамика гальванического элемента.
4. Скорость химической реакции. Основной постулат химической кинетики. Порядок и молекулярность. Константы скорости и их размерность..
5. Методы определения порядка и константы скорости реакции.
6. Реакции первого порядка.
7. Реакции второго порядка при равных и неравных начальных концентрациях.
8. Кинетика обратимых реакций, параллельных и конкурирующих реакций.
9. Кинетика последовательных реакций.
10. Метод квазистационарных концентраций и его применение при выводе кинетических уравнений.
11. Зависимость константы скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.
12. Энергия активации и методы ее определения.
13. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.
14. Теория активных столкновений.
15. Теория активированного комплекса (переходного состояния). Термодинамический аспект
16. Цепные реакции.
17. Кинетика гетерогенных процессов.
18. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия. Причины каталитического действия веществ.
19. Кислотно-основной гомогенный катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа.
20. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа.
21. Гетерогенный катализ. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Промотирование и модифицирование гетерогенных катализаторов.
22. Теории гетерогенного катализа.

Разработчики:

д-р хим. наук, профессор



/ Ф.К. Шмидт /

д-р хим. наук, профессор



/ Л.Б. Белых /