

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

/Д.С. Гуц/

«30» октября 2023 года

ПРОГРАММА
вступительного испытания для поступающих в аспирантуру

1.4 Химические науки

шифр и наименование группы научных специальностей

1.4.4 Физическая химия

шифр и наименование научной специальности

Содержание программы

Физическая химия

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.

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.

Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Калорические коэффициенты. 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. Различные шкалы температур. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы. Термодинамические потенциалы идеального и реального газов. Летучесть. Критическое состояние. Зависимость давления от температуры при фазовых переходах. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Энергия Гиббса химической реакции. Влияние температуры на термодинамические потенциалы.

Химическое равновесие. Условие химического равновесия. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Равновесный выход продуктов химической реакции. Влияние давления на положение равновесия. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Третье начало термодинамики. Расчет константы равновесия реакции при заданной температуре. Метод Шварцмана-Темкина.

Термодинамика растворов. 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.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания и кипения растворов. Криоскопия. Эбулиоскопия Осмотическое давление. 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. Законы растворимости. Уравнение Шредера.

Фазовые равновесия. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Условие фазового равновесия. 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. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Причины адсорбции. Виды адсорбции. Динамический характер адсорбционного равновесия. Изотермы адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение

Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Степень окисления, окисление и восстановление. Типы окислительно-восстановительных реакций. Важнейшие окислители и восстановители, окислители-восстановители. Методы подбора стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях - электронный и ионно-электронный баланс. Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз "металл - раствор соли металла". Электроды: металлические, газовые и окислительно-восстановительные. Уравнение Нернста. Работа гальванического элемента, элемент Даниэля-Якоби и концентрационные элементы. Водородный электрод и стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов, последовательность разрядки ионов на электродах. Типы коррозии металлов. Механизм электрохимической коррозии.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Основной постулат химической кинетики. Порядок и молекулярность реакции. Кинетика односторонних реакций первого, второго и третьего порядков. Размерность константы скорости. Методы определения порядка реакции. Кинетика сложных реакций (обратных, параллельных, последовательных). Механизм сложных химических процессов. Метод стационарных концентраций. Реакция в потоке. Основы расчета кинетики реакций в открытой системе. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса, его термодинамический вывод. Физический смысл энергии активации и ее определение по экспериментальным данным. Понятие о неизотермических реакциях. Основные соотношения молекулярно-кинетической теории. Средняя скорость молекул, общее число двойных столкновений в газе. Теория бинарных соударений. Число активных соударений. Расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Применение ТБС к мономолекулярным реакциям. Механизм активации. Теория активного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Свойства активного комплекса. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса. Би- и мономолекулярные реакции в теории активированного комплекса. Термодинамический аспект ТАК. Свободная энергия активации. 4 Толкование стерического множителя. Применение теории столкновений к реакциям в растворах. ТАК о реакциях в растворах. Влияние силы раствора на скорость реакции, солевые эффекты. Фотохимические реакции. Диссоциация молекул под действием света. Основные законы фотохимии. Квантовый выход. Некоторые кинетические уравнения. Цепные реакции. Простые и разветвленные цепи. Теория взрывов и воспламенений. Вероятностный расчет скорости цепной реакции. Гетерогенные реакции. Закономерности диффузии. Скорость массопереноса и скорость химического процесса в гетерогенных системах. Равнодоступная поверхность в гетерогенных реакциях. Основные представления о реакциях в твердых телах. Общие принципы катализа (неизменность положения равновесия, участие катализатора в химической реакции, снижение энергии активации, избирательность действия). Классификация каталитических процессов. Гомогенный катализ, его механизм и кинетика. Кислотно-основной катализ. Автокатализ. Гетерогенный катализ.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Курамшин Э. М. Избранные главы физической химии: учебное пособие. - Уфа: УГНТУ, 2018. - 200 с.

2. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учебное пособие. - 3-е изд., испр. - Санкт-Петербург : Лань, 2021. - 672 с.
3. Буданов В. В. Химическая термодинамика: учебное пособие. - 3-е изд., стер. - Санкт-Петербург: Лань, 2021. - 320 с.
4. Буданов В. В. Химическая кинетик : учебное пособие. - Санкт-Петербург: Лань, 2021. - 288 с.
5. Аветисов, А. К. Прикладной катализ: учебник. - Санкт-Петербург: Лань, 2020. - 200 с.
6. Морачевский, А.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций [Электронный ресурс] : учебное пособие. — Электрон. дан. — СПб.: Лань, 2015. — 101 с.

Дополнительная

1. Физическая химия : В 2 кн. / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова. Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика .— 3-е изд., испр.2001.— 511 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.— М.: Высш. школа, 2006. — 528 с.
3. Эткинс П. Физическая химия. Ч. 1. Равновесная термодинамика. – М.: Мир, 2007. – 496 с.
4. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: учебное пособие.— М.: Academia, 2003 .— 251 с

Программу составил:

д-р хим. наук, профессор В.М. Денисов

