

Пояснительная записка

Программа по физической химии для поступающих в аспирантуру Института химии твердого тела УрО РАН учитывает специализацию Института, которая связана с исследованиями в области химической термодинамики, химической кинетики, электрохимии неорганических, керамических и композиционных материалов. Программа базируется на курсах физической химии, преподаваемых на химических факультетах ВУЗов, но, вместе с тем, включает разделы неорганической и аналитической химии, кристаллохимии, химии и физики твердого тела.

Программа определяет требования к содержанию вступительного испытания по дисциплине «Физическая химия» в аспирантуру ИХТТ УрО РАН по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Программа составлена

- в соответствии с:

- постановлением Правительства РФ от 30.11.2021 г. № 2122 «Об утверждении Положения о подготовке научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре)»,

- приказом Минобрнауки России от 20.10.2021 г. № 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)»;

- с учетом:

- паспорта научной специальности 1.4.4. Физическая химия,
- требований федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования (уровень магистратуры и специалитета) к программе курса по дисциплине «Физическая химия»,

- особенностей тематики сложившейся научно-педагогической школы института.

Структура вступительного экзамена

Вступительное испытание для поступающих в аспирантуру по научной специальности 1.4.4. Физическая химия состоит из двух частей: оценки знаний по научной специальности будущей научно-исследовательской работы (диссертации) и устного собеседования по вопросам обоснования предполагаемой темы кандидатской диссертации.

Дополнительно оцениваются индивидуальные достижения.

В ходе ответа на вопросы экзаменационной комиссии поступающему могут быть заданы вопросы из всех разделов блока программы по соответствующей специальности. Оценивается уровень знаний поступающего в аспирантуру,

готовность к научно-исследовательской деятельности, способность структурировать и аргументировать свои высказывания, способность к анализу и интерпретации фактов и явлений, понимание сущности научно-исследовательской деятельности, умение определить область научных интересов и планы, связанные с осуществлением дальнейших научных исследований.

СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕМ

1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Строение атома. Волновая функция. Плотность вероятности нахождения электрона. Электроны в атоме, атомные орбитали (АО) *s*-, *p*-, *d*- и *f*-типа. Порядок заполнения АО электронами в многоэлектронном атоме. Принцип Паули. Правило Хунда. Энергетические диаграммы АО и электронные конфигурации атомов и ионов. Атомные термы. Химический элемент. Изотопы. Характеристики атома. Размер атома (орбитальный, кристаллохимический, ковалентный радиусы). Ионизационный потенциал и сродство к электрону атомов. Электроотрицательность атомов.

Химическая связь. Определение понятия. Природа химической связи. Характеристики связи: энергия, длина, полярность (порядки величин). Волновая функция молекулы. Теории ковалентной связи: теория валентных связей (ВС), теория молекулярных орбиталей (МО). Концепция гибридизации атомных орбиталей, пространственное строение молекул и ионов. Ионная связь. Свойства ионной связи, отличие в свойствах соединений с ионной и ковалентной связью. Трактовка полярных связей согласно концепции поляризации ионов. Металлическая связь. Водородная связь. Связь в газообразных, жидких и твердых веществах. Силы межмолекулярного взаимодействия. Агрегатное состояние веществ как проявление взаимодействия между атомами и молекулами. Строение веществ в конденсированном состоянии.

2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Предмет физической химии. Разделы физической химии. Предмет и метод термодинамики. Термодинамические системы. Основные понятия. Закон сохранения и превращения энергии. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия - функция состояния системы. Простейшие термодинамические процессы в идеальном газе.

Понятие об энтальпии. Теплоты химических реакций. Закон Гесса и его следствия. Термохимические уравнения. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций.

Некоторые термохимические закономерности. Оценка теплот химических реакций по энергиям связей. Зависимость теплоты процесса от температуры. Уравнение Кирхгоффа.

Обратимые процессы как последовательность состояний равновесия. Работа в обратимых процессах. Цикл Карно. Второй закон термодинамики.

Энтропия. Изменение энтропии изолированной системы и направление процесса. Энтропия идеального газа. Статистическое толкование энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия. Вычисление энтропии.

Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Общие условия равновесия и самопроизвольного протекания процессов. Характеристические функции.

Фазовые превращения индивидуальных веществ. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Фазовые переходы 1 и 2 рода, их термодинамическое описание.

3. РАСТВОРЫ

Растворы – фазы переменного состава. Способы выражения состава раствора. Теории растворов. Уравнения для характеристических функций многокомпонентных систем. Химический потенциал. Уравнения Гиббса-Дюгема.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля. Идеальные растворы. Отклонения от закона Рауля.

Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентных системах. Правило рычага. Законы Коновалова. Азеотропные смеси и их свойства. Перегонка. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей.

Давление пара частично смешивающихся жидкостей. Активности компонентов раствора. Растворимость газов в жидкостях. Законы Генри, Дальтона, Сеченова.

Растворимость твердых веществ в идеальных и предельно разбавленных растворах. Криоскопия. Эбуллиоскопия. Осмотическое давление растворов.

4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Фазовые равновесия. Гетерогенные системы. Определения фазы, составляющего вещества, компонента, степени свободы. Условия равновесия в гетерогенной системе. Правило фаз Гиббса, его вывод и анализ.

Однокомпонентные системы. Плоская и объемная диаграммы состояния. Диаграммы состояния на примере воды, йода и серы.

Двухкомпонентные системы. Бинарные сплавы, растворы солей. Химические соединения в бинарных сплавах с конгруэнтной и инконгруэнтной точками плавления. Ограниченная растворимость веществ в твердом состоянии. Образование твердых растворов.

Трехкомпонентные системы. Треугольники Гиббса и Розебома. Объемная диаграмма состояния.

5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическое равновесие. Условия равновесия. Закон действующих масс. Различные формы выражения константы равновесия, связь между ними.

Изобарный и изохорный потенциалы химической реакции. Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа. Стандартные изменения изобарного и изохорного

потенциалов при химических реакциях, их связь с константой равновесия. Комбинирование равновесий.

Примеры равновесий. Влияние давления на равновесие в идеальных газовых смесях. Гетерогенные химические равновесия и особенности их термодинамического описания.

Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры реакции. Зависимость изобарного потенциала реакции и константы равновесия от температуры.

6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА

Скорость химической реакции. Молекулярность и порядок реакции. Кинетическая классификация реакций. Необратимые реакции первого, второго, n-го и нулевого порядка.

Сложные реакции: обратимые, параллельные, последовательные. Методы определения порядка реакций. Влияние температуры на скорость реакций: правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса, энергия активации и ее экспериментальное определение.

Теория активных столкновений. Применение теории столкновений к бимолекулярным реакциям. Теория активного комплекса (переходного состояния).

Цепные реакции. Теория простых и разветвленных цепей. Теория взрывов и воспламенений. Тепловой взрыв.

Сопряженные реакции. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Квантовый выход. Типы фотохимических процессов.

Мономолекулярные и тримолекулярные реакции. Реакции в растворах. Методы изучения кинетики сложных реакций.

Общие сведения о катализе. Гомогенный катализ. Катализ кислотами и основаниями. Гетерогенный катализ. Теория промежуточных соединений.

Теория активных центров в гетерогенном катализе. Мультиплетная теория катализа. Теория активных ансамблей. Электронные представления в гетерогенном катализе.

7. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Предмет электрохимии. Особенности электрохимической реакции. Электрохимическая система. Законы Фарадея. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разбавления Оствальда. Недостатки теории Аррениуса и их причины.

Причины диссоциации. Сольватация и гидратация.

Активность и коэффициент активности электролитов. Ионная сила раствора. Распределение ионов в растворе. Ионное равновесие в растворах электролитов: диссоциация воды, рН растворов, диссоциация слабых электролитов, гидролиз, буферные растворы, произведение растворимости.

Электропроводность (удельная и эквивалентная), ее зависимость от концентрации и температуры. Подвижность ионов, зависимость подвижности ионов от концентрации и температуры. Числа переноса ионов, методы их определения.

Электрохимические элементы. Электродвижущая сила. Термодинамика гальванического элемента. Измерение ЭДС. Двойной электрический слой, механизм возникновения и строение.

Электродный потенциал. Водородная шкала потенциалов. Формула Нернста. Стандартный электродный потенциал. Классификация электродов. Электроды первого и второго рода. Электроды сравнения. Газовые электроды. Амальгамные электроды. Окислительно-восстановительные электроды.

Классификация электрохимических цепей. Физические цепи. Концентрационные цепи. Химические цепи. Аккумуляторы. Измерение ЭДС как метод физико-химического исследования: определение коэффициентов активности, рН, произведения растворимости. Потенциометрия. Ион-селективные электроды.

Электролиз. Токи обмена. Поляризация электрода, перенапряжение. Концентрационная и электрохимическая поляризация. Напряжение разложения. Перенапряжение выделения водорода. Уравнение Тафеля. Теории водородного перенапряжения.

Электрохимические методы анализа. Кондуктометрия. Электроанализ и кулонометрия. Стационарная вольтамперометрия. Полярография. Нестационарная вольтамперометрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

Основная

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, "Изд. АСТ", 2003.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 2003.
3. Бажин Н.Б., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2000; Изд-е 2-е, М.: Колосс, 2004.
4. Эткинс П. Физическая химия. тт. 1 и 2, М.: "Мир", 1980.
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984.
6. Замараев К.И. Курс химической кинетики. В 3-х частях. Новосибирск: НГУ, 2004
7. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х., Современный катализ и химическая кинетика «Интеллект», Долгопрудный, 2010
8. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.

Дополнительная:

1. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
2. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979.

3. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001.
4. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа. 1991.
5. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002.
6. Даниэльс Ф. Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983.
8. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000.
9. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
10. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. Химия, М., 2000.

ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

Вопрос 1. Энтропия. Изменение энтропии изолированной системы и направление процесса. Энтропия идеального газа.

Вопрос 2. Образование твердых растворов.

Вопрос 3. Собеседование по теме выбранного диссертационного исследования.