

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»
(НГТУ)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе



_____ А.А. Куркин

20 22 г.

ПРОГРАММА

вступительных испытаний по специальной дисциплине
для поступающих в аспирантуру

Научная специальность: 1.4.4 Физическая химия

Нижний Новгород, 2022

Программа вступительного испытания по специальной дисциплине разработана в соответствии с паспортом научной специальности 1.4.4.

Вопросы к вступительному испытанию в аспирантуру по научной специальности 1.4.4

Введение

В основу настоящей программы положены разделы физической химии в соответствии с рабочими программами по физической химии высших учебных заведений, составленных на основе образовательных стандартов направлений химического профиля.

Химическая термодинамика и химическое равновесие

Термодинамическая система, классификация термодинамических систем, термодинамические параметры, уравнения состояния, функции состояния, функции процесса. Внутренняя энергия, ее составляющие, внутренняя энергия идеального газа, внутренняя энергия как функция состояния. Работа и теплота как формы передачи внутренней энергии. Первый принцип термодинамики. Равновесный процесс. Применение первого принципа термодинамики в изобарном и изотермическом процессах идеальных газов. Применение первого принципа термодинамики в изохорном и адиабатическом процессах идеальных газов. Тепловой эффект химической реакции, теоретические основы закона Гесса. Использование энтальпий образования веществ и энтальпий сгорания для расчета тепловых эффектов химических реакций. Энтальпия образования ионов в растворе. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа. Цикл Карно. Понятие энтропии. Второй принцип термодинамики. Физический смысл энтропии. Энтропийный критерий направленности процессов. Определение изменения энтропии в изобарном и изохорном процессах. Определение изменения энтропии в изотермических процессах. Определение изменения энтропии в необратимых процессах. Изменение энтропии химической реакции в зависимости от температуры. Постулат Планка. Расчет абсолютной энтропии вещества. Объединенное выражение I и II принципов термодинамики. Понятие характеристической функции. Внутренняя энергия и энтальпия как характеристические функции. Функция Гиббса и Гельмгольца как характеристические функции. Зависимость функции Гиббса от температуры. Зависимость функции Гиббса от давления. Физический смысл характеристических функций. Функции Гиббса и Гельмгольца как критерии направленности и равновесия. Уравнения Гиббса – Гельмгольца. Химический потенциал. Фундаментальные уравнения термодинамики для открытых систем. Химический потенциал идеального газа. Критерий направленности и равновесия в химических реакциях по Гиббсу. Уравнение изотермы Вант-Гоффа для идеально-газовых реакций. Условия применения. Химическое равновесие в идеально-газовых реакциях. Связь между K_p и ΔG_T° реакции. Влияние знака и значения ΔG_T° на положение равновесия. Константы равновесия K_x , K_c , K_n , их связь с K_p . Расчет равновесного состава химической

реакции по значению константы равновесия (через θ). Расчет равновесного состава химической реакции по значению константы равновесия (через ξ). Принцип Ле-Шателье. Влияние давления и объема на положение равновесия. Влияние температуры на константу равновесия и положение равновесия. Уравнение изобары Вант-Гоффа. Определение теплового эффекта химической реакции по температурной зависимости константы равновесия. Химическое равновесие в гетерогенных реакциях с участием газов. Чистые химические реакции.

Термодинамика растворов неэлектролитов

Растворы неэлектролитов. Способы выражения состава растворов. Связь между мольной долей и молярностью (моляльностью) раствора. Межмолекулярные взаимодействия в растворах неэлектролитов. Парциальные мольные величины. Уравнения Гиббса-Дюгема. Метод отрезков в определении парциальных мольных величин. Классификация растворов неэлектролитов. Химический потенциал компонентов идеальных растворов неэлектролитов. Особенности стандартного состояния растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе. Термодинамические закономерности образования идеальных растворов неэлектролитов. Закон Рауля. Закон Генри. Закон распределения Нернста. Экстракция. Осмотическое давление. Уравнение Вант-Гоффа. Коллигативные свойства растворов нелетучих веществ. Криоскопия. Эбулиоскопия. Реальные растворы. Активность, коэффициент активности. Химический потенциал компонентов реального раствора неэлектролитов. Способы определения коэффициента активности.

Фазовые равновесия

Правило фаз Гиббса. Термодинамический критерий фазовых превращений и фазового равновесия. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе. Уравнение Клапейрона. Диаграмма фазового состояния в однокомпонентной системе. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Определение энтальпии испарения, нормальной температуры кипения жидкости, оценка энтропии испарения. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Определение энтальпии сублимации. Энантиотропные полиморфные превращения. Монотропные полиморфные превращения. Диаграмма плавкости бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твердом, без образования химических соединений и твердых растворов. Диаграммы плавкости бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твердом, с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно и инконгруэнтно. Диаграммы плавкости бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии с образованием эвтектики и перитектики. Диаграммы плавкости бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Диаграммы состояния жидкость \rightarrow пар в бинарной системе летучих неограниченно смешивающихся жидкостей

(идеальные и реальные растворы). Теоретические основы фракционной перегонки в бинарных системах. Законы Гиббса-Коновалова.

Химическая кинетика

Скорость химической реакции, ее определение, основное кинетическое уравнение. Постулаты химической кинетики. Дифференциальный метод определения частного порядка реакции. Дифференциальный метод определения общего порядка реакции. Кинетическое уравнение простой реакции первого и второго порядка с равными начальными концентрациями реагентов. Кинетическое уравнение простой реакции второго порядка с разными начальными концентрациями реагентов. Кинетическое уравнение простой реакции третьего порядка с равными начальными концентрациями реагентов. Интегральный метод определения общего порядка реакции. Период полураспада. Определение порядка реакции по периоду полураспада. Обратимая реакция первого порядка. Параллельная реакция первого порядка с общим реагентом. Последовательная реакция первого порядка. Приближенные методы в анализе кинетических схем химических реакций. Метод Боденштейна. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Приближенное правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса. Энергия активации. Определение энергии активации по температурной зависимости константы скорости химической реакции. Поверхность потенциальной энергии. Энергетический профиль химической реакции. Путь химической реакции. Основные положения теории активированного комплекса. Основное уравнение теории активированного комплекса (без вывода). Термодинамическая форма уравнения теории активированного комплекса. Определение параметров активации. Катализ. Общие закономерности катализа. Кинетическая схема односубстратной ферментативной реакции. Вывод уравнения Михаэлиса-Ментен методом квазиравновесного приближения. Кинетическая схема односубстратной ферментативной реакции. Вывод уравнения Михаэлиса-Ментен методом квазистационарного приближения.

Термодинамика растворов электролитов

Понятие электрохимического потенциала, ионной силы раствора электролитов, уравнение Дэбая-Хюккеля. Химический потенциал ионов, активность электролита как молекулярного соединения. Электродный потенциал на межфазной границе Металл/ион металла в растворе. Причины образования. Понятие гальванического элемента, особенности протекания в нем окислительно-восстановительной реакции. Электродвижущая сила гальванического элемента. Термодинамические условия ее формирования. Электродвижущая сила гальванического элемента как критерий направленности окислительно-восстановительных реакций. . Определение ΔG и константы химического равновесия окислительно-восстановительных реакций через ЭДС гальванического элемента. Зависимость электродного потенциала от концентрации электролита. Уравнение Нернста. Экспериментальное определение стандартного условного электродного потенциала (на примере хлорсеребряного электрода).

Список литературы

1. **Еремин, В.В.** Основы физической химии/В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 624 с.
2. **Стромберг, А.Г.** Физическая химия/А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – М.: Высшая школа, 2009. – 527 с.
3. **Артемов, А.В.** Физическая химия / А.В. Артемов. – М.: Академия, 2018. – 288 с.
4. **Зимон, А.Д.** Физическая химия / А.Д. Зимон. – М.: Красанд, 2015. – 318 с.
5. Физическая химия. Кн. 1 / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
6. Основы физической химии. Теория и задачи / **В.В. Еремин** [и др.]. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
7. **Байрамов, В.М.** Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями/В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 320 с.

Дополнительная литература

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир. 2001
2. Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. 1986.
3. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1986.
4. Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Химический ф-т МГУ. 1999.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.
6. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.
7. Даниэльс Ф. Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978.
8. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ. 1987.
9. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир. 1967.
10. Эткинс Н. Физическая химия. Т. 1 и 2. М.: Мир. 1980. (В 2002 г. выйдет новое издание данного учебника в 3-х томах)
11. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985.