

ПРИЛОЖЕНИЕ 9
УТВЕРЖДЕНО
приказом по ФИЦ КазНЦ РАН
29.06.2018 № 31-А

Программа вступительных испытаний
при приеме на обучение по образовательным программам высшего образования –
программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре

по дисциплине: **Физическая химия**

по направлению 04.06.01 Химические науки
подготовки:

Рекомендовано к утверждению
Ученым советом ИОФХ им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН, протокол от 20.06.2018 № 7

1. Пояснительная записка

Программа вступительных испытаний при приеме на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по физической химии разработана в соответствии с государственными образовательными стандартами высшего образования уровней *специалист, магистр*.

Цель испытаний – определить способность поступающих использовать теоретические основы разделов физической химии при решении профессиональных задач.

Вступительные испытания по специальной дисциплине проводятся в устной форме по вопросам программы. Поступающим предлагаются два основных вопроса из программы, на подготовку ответов отводится один час, тезисы ответа записываются поступающими на бланках ответа. Помимо основных вопросов члены комиссии могут задать поступающим дополнительные вопросы, не требующие длительной подготовки.

2. Программа вступительных испытаний

Строение вещества

Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.

Электронное строение атомов и молекул. Атомные и молекулярные орбитали. Правило Хунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах.

Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

Структурная классификация конденсированных фаз. Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Симметрия кристаллов. Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов. Мицеллообразование и строение мицелл.

Основы термодинамики

Понятие о системе. Состояние системы. Уравнения состояния. Закон термического равновесия, нулевой закон термодинамики. Температура. Закон сохранения энергии, первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные тепловые эффекты. Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры.

Равновесные процессы. Максимальная работа. Цикл Карно. Обратимые процессы.

Формулировки второго закона термодинамики. Принцип адиабатической недостижимости Каратеодори. Энтропия. Изменение энтропии изолированной системы и направление процесса. Энтропия идеального газа. Статистическое толкование энтропии. Формула Больцмана.

Постулат Планка (третий закон термодинамики). Вычисление энтропии твердых, жидких и газообразных веществ.

Характеристические функции: внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца (изохорный потенциал), энергия Гиббса (изобарный потенциал).

Условия равновесия и критерии самопроизвольности процессов в изотермических и изоэнтропических системах. Соотношения Максвелла. Термодинамические уравнения состояния.

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.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса-Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

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

Учение о растворах

Определение понятия «раствор»; уравнения для характеристических функций многокомпонентных систем. Парциальные мольные величины; химические потенциалы. Выражение характеристических функций для идеально-газовых смесей. Уравнения Гиббса-Дюгмена.

Давление насыщенного пара растворов. Закон Рауля. Идеальные растворы. Отклонения от законов идеальных растворов. Термодинамическая активность и методы определения. Предельно разбавленные растворы. Законы Коновалова. Разделение растворов путем перегонки. Азеотропные растворы. Давление пара частично смешивающихся жидкостей. Причины отклонений реальных растворов от законов идеальных растворов. Межмолекулярные взаимодействия. Энергия взаимообмена.

Законы растворимости газов в жидкостях. Взаимная растворимость жидкостей. Растворимость твердых веществ в жидкостях. Уравнения растворимости в идеальных и предельно разбавленных растворах. Понижение температуры затвердевания растворов (криоскопия). Повышение точки кипения растворов нелетучих веществ (эбуллиоскопия). Осмотическое давление растворов. Уравнение для осмотического давления в идеальных и предельно разбавленных растворах. Особенности растворов высокополимеров.

Химическая термодинамика

Термодинамические характеристики химической реакции. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Сопоставление их изменений с тепловыми эффектами и связь с максимальной работой. Понятие о химическом средстве. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Энтропия реакции. Стандартные термодинамические характеристики реакции. Обобщенный закон Гесса. Зависимость энергии Гиббса реакции от температуры - формулы различных приближений: $\Delta C_p^0=0$, $\Delta C_p^0=const$, $\Delta C_p^0=f(T)$. Различные методы вычисления энергии Гиббса реакций в зависимости от температуры. Приведенные энергии Гиббса (изобарные потенциалы) веществ. Использование различных таблиц. Зависимость энергии Гиббса реакции от давления.

Химическое равновесие. Общие принципы расчета равновесных условий на основе определения минимума термодинамических потенциалов (энергия Гиббса и др.). Применение общих приемов к идеальным системам. Закон действующих масс (Гульдберг и Вааге, Н.Н. Бекетов). Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа. Связь констант равновесия со стандартными изменениями энергий Гиббса и Гельмгольца.

Поверхностные явления. Адсорбция. Газовая хроматография.

Адсорбция. Удельная поверхность адсорбентов. Изотермы адсорбции газов. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Генри. Локализованная адсорбция и уравнение Лэнгмюра для адсорбции одного и нескольких газов на однородной поверхности. Изотерма полимолекулярной адсорбции пара. Проявление взаимодействий адсорбент-адсорбат.

Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами. Поверхностное натяжение. Адсорбция из растворов. Адсорбционная формула Гиббса. Поверхностно-активные и инактивные вещества. Работа, теплота и энтропия адсорбции. Газовая хроматография, ее физико-химические основы. Аналитическое,

физико-химическое применение и технологическое использование метода хроматографии.

Кинетика химических реакций

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. Стерический фактор. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Путь и координата реакции. Энергия и энтропия активации.

Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана-Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы.

Электрохимические реакции. Двойной электрохимический слой. Модельные представления о структуре двойного электрохимического слоя.

Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты коррозии.

Катализ

Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, энергетического соответствия.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.

Электрохимия

Определение и основные разделы теоретической электрохимии; краткая история их возникновения и связь с современной прикладной электрохимией.

Представления Гротгуса, Фарадея и Аррениуса о строении растворов электролитов; основные недостатки теории Аррениуса. Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивости ионных систем.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность; закон Кольрауша. Числа переноса и подвижности отдельных ионов; методы определения чисел переноса. Правило Вальдена. Причины аномальной электропроводности в растворах электролитов.

Представления Нернста об электрохимическом равновесии; их недостатки. Понятие электрохимического потенциала и общее условие электрохимического равновесия на границе электрод/раствор. Равновесии в электрохимической цепи: формула Нернста. Применение второго закона термодинамики к электрохимическим цепям; уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Электролиз и законы Фарадея. Поляризация электродов и ее причины. Стадии электрохимического процесса; понятие лимитирующей стадии. Три основных уравнения диффузионной кинетики. Зависимость тока от потенциала в условиях замедленной стационарной диффузии. Полярография. Теория замедленного разряда и ее современное обоснование. Ток обмена и перенапряжение. Влияние состава раствора и природы металла на перенапряжение выделения водорода.

3. Критерии оценки знаний

Отлично	Демонстрирует глубокие, специализированные знания по материалам дисциплины
Хорошо	Знает материал дисциплины, но допускает некоторые ошибки
Удовлетворительно	Демонстрирует фрагментарное, не систематическое знание материала дисциплины
Неудовлетворительно	Не имеет знаний по материалам дисциплины

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания – *хорошо*.

4. Рекомендуемая литература

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. – 568 с.
2. Бажин Н.М. и др. Термодинамика для химиков: Учебник для вузов / М.: Химия, 2001. - 408 с.
3. Байрамов В.М. Основы электрохимии: Уч. пособие. - М.: Изд. центр "Академия", 2005. - 240 с.
4. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. - М.: Мир, 1977. - 658 с.

5. Бердетт Дж. Химическая связь / Пер. с англ. - М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. - 245 с. (+ 1 экз. издание 2012 г.)
6. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. – 303 с.
7. Горшков, В.И. Основы физической химии: учеб./ В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – 4-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 407 с.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. - Москва, Химия, 2006. 670 с. (+ 1 экз. издание 2008 г.)
9. Кругляков, П.М. Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – 319 с.: ил.
10. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие. М: Академкнига, 2004. – 679 с.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1986. – 246 с.
12. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул (Электронные оболочки). М.: Высш. Школа, 1979. – 467 с.
13. Миомандр Ф. и др. Электрохимия. - М.: Техносфера, 2008. - 360 с. (2 экз.)
14. Мюнстер А. и др. Химическая термодинамика / Пер. с нем. Агеев Е.П. - М.: УРСС, 2002. - 295 с. (+1 экз. издание 2010 г.)
15. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Химия, 1983. – 231 с.
16. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. – 590 с.
17. Ролдугин, В.И. Физикохимия поверхности: Учебник-монография / В.И. Ролдугин. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 568 с. (2 экз.)
18. Романовский Б.В. Основы химической кинетики: учебник. – М.: Издательство «Экзамен», 2006. -415 с.
19. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
20. Тоуб, М. Механизмы неорганических реакций: пер.с англ. / М. Тоуб, Дж. Берджесс; под ред. А.А. Дроздова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 678 с.: ил.
21. Умрихин В.А. Физическая химия: Учебное пособие. - М.: КДУ, 2009. - 232 с.
22. Физическая и коллоидная химия: Учебник / ред. А.П. Беляев. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 700 с.: ил., табл.
23. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х.Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 504 с.
24. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984. – 463 с.
25. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х т. - М.: Мир, 1980