Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПРОГРАММА
вступительного испытания
для поступающих на обучение по направлению подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре

04.06.01 Химические науки
(наименование направления)

Направленность
«Физическая химия»

Специальная дисциплина

Барнаул 2020 г.

ВСТУПИТЕЛЬНЫЙ ЭКЗАМЕН В АСПИРАНТУРУИНСТИТУТА ХИМИИ И ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

1. ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

1.1. Программа вступительного экзамена для поступающих на обучение по направлению подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре 04.06.01 Химические науки, направленность «Физическая химия» (уровень подготовки кадров высшей квалификации), включает современные вопросы по «Физической химии».

Цель вступительного экзамена – проверить профессиональные знания по направлению «Химия».

1.2. Вступительный экзамен проводится в письменной форме по билетам. Каждый билет включает три вопроса. На подготовку к ответу отводиться 3 часа. Вступительный экзамен оценивается по 100 балльной системе. Нижний порог оценивания, необходимый для зачисления – 30 баллов. Результаты вступительного экзамена объявляются на следующий день после оформления в установленном порядке протокола заседания экзаменационной комиссии.

1.3. Ответ оценивается по следующей системе.

75 - 100	Поступающий показывает глубокое, исчерпывающее понимание сущности и взаимосвязи рассматриваемых химических процессов, демонстрирует умения критического анализа ситуаций, релевантных задачам его профессиональной квалификации и оценивать современные научные достижения. Поступающий демонстрирует знание химических дисциплин, оперирует основными научными понятиями химии, ссылается на современные методы исследования химических веществ и готов к их использованию при самостоятельной научно-исследовательской деятельности в соответствующей профессиональной области.
51 - 74	Поступающий владеет знаниями теории, показывает достаточное понимание сущности и взаимосвязи рассматриваемых химических процессов, оперирует основными научными понятиями профессиональной области, ссылается на современные методы исследования химических веществ и источники, но имеет некоторые недостатки в ответах.
30 -50	Отвечающий показывает знание и понимание вопросов программы, называет законы химии, причины и следствия основных химических процессов, физических и химических свойств неорганических веществ и органических соединений, но ответы содержат ошибки и неточности.
0 - 29	Большое количество неточных ответов и ошибок, непонимание сущности излагаемых вопросов.

После подготовки к экзамену систематизированные знания помогают углубить представления о выбранной профессии, способствуют ориентации в существующей проблематике и оценке актуальности необходимых исследований.

Перед подачей документов абитуриент представляет на кафедру, соответствующей научной дисциплины печатные научные труды или реферат по специальности и проходит собеседование с научным руководителем.

1.4. Требования к уровню подготовки соискателя:

Согласно ФГОС **пункта 5.2.**выпускник, освоивший программу аспирантуры должен обладать следующими универсальными компетенциями:

- способностью к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- способностью проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);
- готовностью участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);
- готовностью использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);
- способностью планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-5).

Согласно **пункта 5.3.** выпускник, освоивший программу аспирантуры, должен обладать следующими общепрофессиональными компетенциями:

- способностью самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовностью организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);
- готовностью к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

Профессиональные компетенций должны включать глубокое владение материалом дисциплин химической направленности на современном уровне, умение самостоятельно решать теоретические и практические задачи.

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА В АСПИРАНТУРУ

Научная специальность 02.00.04 «Физическая химия»

Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе

Основные начала термодинамики, термодинамические функции, химический потенциал, термодинамические свойства газов и газовых смесей и идеальных растворов

Предмет физической химии, основные разделы.Термодинамика, её особенности, задачи. Микроскопическое и макроскопическое описание системы. Понятие функции распределения. Термодинамическое описание. Термодинамические системы. Термодинамические параметры и функции состояния системы. Экстенсивные и интенсивные свойства системы. Полные и неполные дифференциалы. Теплота и работа. Процессы равновесные и неравновесные. Процессы обратимые и необратимые. Энтропия. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Закон возрастания энтропии. Обратимые и необратимые процессы в изолированной системе. Понятие термодинамической температуры. Нулевое начало термодинамики.

Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия и тепловая функция (энтальпия). Термохимия. Тепловой эффект процесса. Влияние внешних условий на тепловой эффект. Соотношение между изобарным и изохорным тепловыми эффектами. Закон Гесса. Понятие стандартного состояния. Стандартные теплоты образования и сгорания. Методы расчета тепловых эффектов по стандартной теплоте образования и стандартной теплоте сгорания. Приближенные методы расчета тепловых эффектов. Теплоемкость: общая, удельная, молярная, изобарная и изохорная. Соотношение между изобарной и изохорной теплоемкостями. Влияние температуры на теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгоффа. Анализ уравнения Кирхгоффа в дифференциальной форме. Интегрирование закона Кирхгоффа.

Второе начало термодинамики. Открытая система. Второе начало для изолированной и открытой системы. Энтропия как критерий равновесия и направления самопроизвольных процессов. Процессы самопроизвольные и несамопроизвольные. Фундаментальное уравнение для закрытой системы. Третье начало термодинамики. Теорема Нернста. Абсолютная энтропия. Расчет изменений энтропии для обратимых и необратимых процессов. Изменение энтропии при нагревании и охлаждении. Вычисление энтропии веществ в твердом, жидком и газообразном состояниях. Расчет изменений энтропии в процессе химических реакций. Термодинамические потенциалы: свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал), свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Термодинамические потенциалы как критерии равновесия и направления протекания самопроизвольных процессов. Уравнения для дифференциалов термодинамических потенциалов открытых систем. Термодинамические потенциалы и их частные производные. Химический потенциал. Уравнение Гиббса -

Дюгема. Зависимость изобарного и изохорного потенциала от температуры. Уравнение Гиббса - Гельмгольца.

Термодинамические потенциалы открытых систем. Химический потенциал идеального газа. Фугитивность и активность.

Растворы неэлектролитов. Общая характеристика растворов. Способы выражения концентрации растворов.

Термодинамика идеальных газовых смесей. Идеальные растворы. Давление пара идеального раствора. Закон Рауля. Термодинамика идеальных растворов. Давление пара неидеальных растворов. Закон Генри. Активность. Коэффициент активности.

Химическое равновесие. Способы расчета констант равновесия

Условие химического равновесия. Закон действующих масс. Константа равновесия. Равновесие простых газовых реакций. Равновесие реакций в растворах. Уравнение изотермы химической реакции. Стандартный потенциал образования. Влияние внешних условий на равновесие. Уравнение изобары и изохоры. Расчет термодинамического выхода продукта реакции.

Коллегативные свойства растворов. Твердых нелетучих веществ

Коллегативные свойства растворов твердых нелетучих веществ. Осмос и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Влияние диссоциации и ассоциации. Изотонический коэффициент. Понижение температуры замерзания растворов твердых нелетучих веществ. Уравнение Шредера. Криоскопическая постоянная. Повышение температуры кипения раствора твердого нелетучего вещества в жидкости. Эбуллиоскопическая постоянная. Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим, эбуллиоскопическим и осмотическим методом.

Фазовые равновесия и свойства растворов. Однокомпонентные, двухкомпонентные и многокомпонентные системы

Агрегатное состояние и фаза. Число составляющих и число компонентов. Вариантность системы. Правило фаз Гиббса. Условия равновесия фаз. Фазовые переходы. Сосуществование фаз. Диаграмма состояния. Принципы анализа диаграмм состояния. Уравнение Клайперона. Уравнение Клаузиуса - Клайперона. Диаграмма состояния однокомпонентной системы. Диаграмма состояния воды. Бинарные системы. Фазовые равновесия. Значение фазовых диаграмм для фармации. Анализ диаграмм состояния.

Равновесия кристалл – жидкость. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком виде и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии. Феноменологическое описание процесса кристаллизации. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Феноменологическое описание процесса кристаллизации. Равновесная и неравновесная кристаллизация. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. В твердом состоянии ее компоненты образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно. Феноменологическое описание процесса кристаллизации. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. Феноменологическое описание процесса кристаллизации. Равновесная и неравновесная кристаллизация.

Равновесие жидкость – жидкость. Ограниченно растворимые жидкости. Диаграмма состояния системы с верхней критической температурой, диаграмма состояния системы с нижней критической температурой, диаграмма состояния системы с верхней и нижней критическими температурами. Диаграмма состояния ограниченно смешивающихся жидкостей без верхней и нижней критических температур.

Равновесие жидкость – пар. Взаимно растворимые жидкости. Диаграмма состояния взаимно сменивающихся жидкостей. Диаграмма состояния реальных взаимно смешивающихся жидкостей. Положительное и отрицательное отклонение от закона Рауля. Азеотропны растворы. Диаграмма состояния системы из взаимно несмешивающихся жидкостей. Феноменология процесса испарения. Перегонка с водяным паром.

Многокомпонентные системы. Закон распределения. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы. Диаграмма состояния трехкомпонентной жидкости.

Методы анализа и разделения. Термический анализ. Дифференциальный термический анализ. Методы очистки вещества. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом фракционной перегонки. Ректификация. Методы разделения азеотропных смесей. Закон Вревского.

Экстракция. Классификация. Основные стадии и условия экстракции. Эффективность экстракции. Экстракции типа твердое тело – жидкость.

Термодинамическая теория растворов электролитов. Процессы токопереноса в растворах электролитов

Растворы электролитов и ионные равновесия. Слабые электролиты. Равновесие электролитической диссоциации. Термодинамическая константа диссоциации. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора.

Сильные электролиты. Причины электролитической диссоциации. Особенности свойств сильных электролитов. Теория Дебая – Хюккеля. Основные понятия теории ассоциации. Понятие сольватации ионов. Электрическая проводимость растворов. Движение ионов в электрическом поле. Электрическая подвижность. Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксила. Удельная, молярная и эквивалентная проводимость растворов слабых и сильных электролитов. Закон Кольрауша. Влияние разбавления на удельную проводимость растворов электролитов. Измерение электрической проводимости растворов электролитов. Числа переноса. Экспериментальное измерение чисел переноса.

Кондуктометрия. Прямая кондуктометрия. Кондуктометрическое определение физико-химических величин. Кондуктометрическое титрование. Кондуктометрическое титрование раствора сильного электролита раствором сильного основания. Кривая титрования. Точка эквивалентности. Кондуктометрическое титрование слабой кислоты раствором сильного основания. Кондуктометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот раствором сильного основания. Кондуктометрическое титрование смеси H_2SO_4, $CuSO_4$ и Na_2SO_4 гидроксидом бария.

Термодинамическая теория эдс

Равновесные электродные процессы. Феноменология возникновения двойного электрического слоя. Электродные потенциалы. Стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений. Диффузионный потенциал. Цепи с переносом и без переноса.

Электродвижущая сила. Гальванический элемент. Термодинамическая теория эдс. Уравнение Нернста. Экспериментальное определение электродных потенциалов. Стандартный водородный электрод. Обратимые и необратимые электроды. Классификация обратимых электродов. Электроды I и II го рода. Окислительно-восстановительные электроды. Мембранные электроды. Потенциометрическое определение физико-химических величин. Потенциометрия прямая и косвенная

Неравновесные электродные процессы. Электролиз. Законы Фарадея. Электрохимические эквиваленты. Выход вещества по току. Скорость электрохимических процессов. Потенциал разложения и перенапряжение. Электродная поляризация. Полярография. Амперометрическое титрование.

Химическая кинетика, неравновесная термодинамика

Кинетика химических реакций. Скорость реакции. Кинетическое уравнение. Кинетика реакций в статических условиях. Методы определения порядка химических реакций. Сложные реакции. Цепные реакции. Фотохимические реакции. Принцип детального равновесия. Кинетика гетерогенных реакций. Влияние температуры на скорость реакции. Молекулярная кинетика. Теория активных столкновений. Молекулярная кинетика. Теория активированного комплекса. Влияние растворителя на кинетику химической реакции. Влияние ионной силы на скорость реакции.

Термодинамика открытых систем. Стационарное состояние. Производство энтропии. Теорема Пригожина. Нелинейные процессы. Термодинамически устойчивые неравновесные состояния. Диссипативные структуры с упорядоченностью на макроскопическом уровне. Теория открытых систем как теория живых организмов.

Основы катализа

Катализ. Общие положения и закономерности катализа. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Гомогенно-каталитические реакции, катализируемые комплексными соединениями. Ферментативный катализ. Гетерогенный катализ.

Рекомендуемая литература

-основная литература:

1) Основы физической химии. Теории и задачи/ В.В. Лунин, И.А. Успенская, С.И. Каргов, Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин. Под ред. Григорьевой Е. Э. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2017 г.

2) Лукомский Ю. Я. Физико-химические основы электрохимии: учебник / Ю. Я. Лукомский, Ю. Д. Гамбург. - Долгопрудный: Интеллект, 2008.

3) Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. – М.: Из-во «Академия», 2009.

4) Кучук В.И., Дмитриева И.Б., Евстратова К.И., Скворцов А.М., Бахолдина Л.А., Шихеева Л.В. Краткий лабораторный практикум по физической и коллоидной химии /Под ред. Беляева А.П. –С-Пб, СПХФА, 2008.

5) Беляев А.П., Кучук В.И. Физическая и коллоидная химия. Практикум. М: ГЭОТАР-Медиа, 2012.

6) Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 2013

7) Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М., Высшая школа, .2011

-дополнительная литература:

1) Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 2011.
2) Эмануэль Н.М., Кнорре Г.Д. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984.
3) Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 2013.
4) Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985.
5) Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии, Т. 1 и 2. Т. 1, 1969, Т. 2, 1973.
6) Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2009.
7) Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1976.
8) Сборник задач по электрохимии/ под ред. Н.А. Колпаковой. – М.: Высшая школа, 2003.
9) Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001.
10) Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНИТИ, 1986.
11) Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986.
12) Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1999.
13) Физическая химия/ под ред. К.С. Краснова. – М.: Высшая школа, 1995. Т. 1 и 2.
14) Смирнова Н.А. Методы статической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1982.
15) Физическая химия/ под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987.

Вопросы:

1. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций.
2. Диаграмма состояния. Определение, принципы анализа диаграмм состояния. Основные диаграммы состояния бинарных систем.
3. Кинетика химических реакций. Скорость реакции. Кинетическое уравнение. Кинетика реакций в статических условиях. Методы определения порядка химических реакций.
4. Химические потенциалы. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними.
5. Равновесие жидкость – пар. Взаимно растворимые жидкости. Диаграмма состояния взаимно сменивающихся жидкостей. Диаграмма состояния реальных взаимно смешивающихся жидкостей. Положительное и отрицательное отклонение от закона Рауля.
6. Классификация электродов. Обратимость электродов. Электроды первого рода. Уравнение Нернста для электродов обратимых относительно катионов.
7. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса.
8. Агрегатное состояние и фаза. Число составляющих и число компонентов. Вариантность системы. Правило фаз Гиббса. Условия равновесия фаз. Фазовые переходы.
9. Катализ. Общие положения и закономерности катализа. Гомогенный катализ.
10. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Различные шкалы температур. Фундаментальные уравнения Гиббса.
11. Равновесия кристалл – жидкость. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком виде и взаимной нерастворимостью в твердом

состоянии. Феноменологическое описание процесса кристаллизации.

12. Катализ. Общие положения и закономерности катализа. Гетерогенный катализ.

13. 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.

14. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к неподвижной и подвижной фазам.

15. Электрическая проводимость растворов электролитов. Удельная и молярная электропроводность сильных и слабых электролитов. Предельная молярная проводимость. Эффекты торможения носителей. Способы изменения удельной проводимости.

16. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса.

17. Фазовые равновесия. Классификация. Агрегатное состояние и фаза. Гетерогенные и гомогенные системы. Правило фаз Гиббса.

18. Классификация электродов. Электроды второго рода. Устройство и принцип действия хлорсеребряного электрода. Потенциал хлорсеребряного электрода.

19. Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энского.