

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»
Факультет физико-математических и естественных наук**

Утверждена
Ученым Советом
Факультета физико-математических
и естественных наук
Протокол №0201-08/08
от «15» марта 2022

Председатель  Л.Г. Воскресенский

**ПРОГРАММА
вступительного испытания в аспирантуру
по направлению подготовки**

1.4 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

1.4.4. Физическая химия

Программа составлена на основе требований Федеральных государственных образовательных стандартов по направлениям 04.04.01 «Химия» и 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Общие требования

Цель вступительных испытаний состоит в том, чтобы определить:

- соответствие уровня и качества подготовки экзаменуемого требованиям Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования;
- оценка степени мотивации и готовности к обучению в аспирантуре по направлению 1.4 «Химические науки».

Задачи вступительных испытаний направлены на выявление:

- степени сформированности комплексной системы знаний о фундаментальных законах и закономерностях химии;
- уровня свободного владения понятийно-категориальным аппаратом, необходимым для самостоятельного восприятия, осмысления и усвоения химических принципов;
- качества ориентированности в различных областях химии, глубину понимания ее разделов, истории химии и ее научной методологии; умения связывать общие и частные вопросы химии;
- степени понимания абитуриентом необходимости научного поиска в определенной области химии; определить уровень готовности абитуриентов к научно-исследовательской работе.

От экзаменуемых требуется знание и свободное владение материалом, предусмотренным основной частью настоящей программы.

Специальная часть предусматривает знание основных и специальных курсов по избранной узкой специальности (профилю).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Химическая термодинамика. Основные понятия и определения: термодинамическая система и окружающая среда, составляющие вещества, параметры и их классификация, состояние системы. Виды систем. Уравнения состояния гомогенных систем. Энергия системы. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Равновесные и неравновесные процессы. Однородные функции. Теорема Эйлера и парциальные величины.

Первый закон термодинамики. Его формулировка и запись в дифференциальной и интегральной формах. Внутренняя энергия как термодинамическая функция. Зависимость внутренней энергии от температуры и объема. Энтальпия как функция состояния. Вычисление работы для различных процессов в газах. Теплоты различных процессов. Понятие теплоемкости, виды теплоемкости. Эмпирические уравнения для зависимости теплоемкостей от температуры. Теплоемкости газов и кристаллических тел. Зависимость теплоемкости от температуры.

Термохимия. Теплоты химических реакций. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Его формулировки и вывод из первого начала термодинамики для закрытых систем. Связь Q_p и Q_v . Теплоты сгорания и теплоты образования. Их использование для расчета теплот химических реакций. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Уравнения изохоры, изобары и адиабаты.

Второй закон термодинамики. Вычисление энтропии идеальных газов. Изменение энтропии при необратимых процессах. Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Определение функций состояния F , G . Запись для них фундаментальных уравнений. Термодинамические потенциалы. Характеристические функции. Условия равновесия и экстремумы характеристических функций. Уравнение Гиббса–Гельмгольца. Химический потенциал. Тепловой закон Нернста. Постулат Планка. Расчет абсолютных значений энтропии.

Химическое равновесие. Общее условие химического равновесия. Константы химического равновесия в смесях идеальных газов K_p , K_c , K_x и связь между ними. Химическое равновесие в смесях реальных газов, в гетерогенных системах, в конденсированных системах. Уравнение изотермы химической реакции. Изобара и изохора химической реакции. Принцип смещения равновесий Ле-Шателье – Брауна.

Фазовые равновесия. Гетерогенные многокомпонентные системы. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Равновесия между твердыми фазами и расплавами. Типы диаграмм плавкости. Физико-химический анализ.

Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов. Термодинамическая классификация растворов. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Равновесия жидкость – пар. Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Диаграммы состояния жидкость-пар для бинарных систем. Диффузия в растворах. Коллигативные свойства растворов.

Электрохимия ионных систем. Электропроводность растворов электролитов. Теории электролитической диссоциации. Активность. Средний ионный коэффициент активности. Правило ионной силы Льюиса и Рендала. Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля. Удельная и молярная электропроводности растворов электролитов и их зависимость от концентрации. Подвижность ионов и числа переноса. Правило Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффекты торможения движения ионов.

Электрохимия гетерогенных систем. Равновесные свойства межфазных заряженных границ. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Строение границы раздела «электрод-раствор»: модель Гельмгольца, строение ДЭС в отсутствие и присутствии специфической адсорбции. Типы электродов и гальванических цепей. Уравнение Нернста. Диффузионный потенциал. Цепи с переносом и без переноса. Термодинамика электрохимического элемента.

Поверхностные явления. Основные понятия и определения. Адсорбционная теория Гиббса. Поверхностно активные и инактивные вещества. Адсорбция газов и паров на твёрдых адсорбентах. Модельные теории обратимой адсорбции на однородных поверхностях. Изотермы адсорбции Лэнгмюра и БЭТ. Теплоты адсорбции.

Химическая кинетика и катализ. Формальная кинетика простых реакций. Кинетическое уравнение и молекулярность реакций. Кинетика простых реакций различных порядков. Влияние температуры на скорость реакции. Уравнение Аррениуса.

Основы квантовой химии. Дуализм волна-частица. Уравнение Де Бройля, соотношения неопределенности Гейзенберга. Волновая функция, ее физический смысл и основные свойства. Принцип суперпозиции. Квантово-механические операторы и их свойства. Оператор среднего. Оператор Гамильтона. Уравнение Шредингера. Квантово-механическое описание свободной частицы. Квантово-механическое описание частицы в потенциальном ящике. Приближение Борна-Оппенгеймера. Вариационный принцип в квантовой механике.

Строение вещества. Свойства функции распределения. Каноническое распределение Гиббса. Суммы по состояниям. Сумма по состояниям идеального газа, выражение с ее помощью термодинамических функций идеального газа. Классическая модель теплоемкости. Квантовая модель Эйнштейна.

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Статистическая термодинамика и термодинамика неравновесных процессов. Механическое описание молекулярной системы. Микро- и макросостояния системы. Термодинамическая вероятность. Законы распределения Максвелла и Максвелла-Больцмана. Основные постулаты статистической термодинамики. Их использование для вычисления средних скоростей идеальных газов и заполнения энергии в молекулах. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное термодинамическое равновесие, типы неравновесных термодинамических систем. Неравновесные процессы в однородных системах на примере протекания химических реакций. Неравновесные процессы в непрерывных системах. Диффузия, термодиффузия, диффузионный термоэффект.

Поверхностные явления. Основные понятия и определения. Адсорбционная теория Гиббса. Поверхностно активные и инактивные вещества. Свойства мономолекулярных слоёв, адсорбированных на поверхности жидкости. Поверхностное давление. Адсорбция газов и паров на твёрдых адсорбентах. Динамический характер адсорбции. Физическая адсорбция и хемосорбция. Модельные теории обратимой адсорбции на однородных поверхностях. Изотермы адсорбции Лэнгмюра и БЭТ. Дифференциальные и интегральные теплоты адсорбции. Изостерическая теплота адсорбции. Капиллярная конденсация паров на пористых адсорбентах. Хроматография. Виды хроматографии. Качественный хроматографический анализ. Индексы Ковача. Количественный хроматографический анализ. Определение теплот сорбции хроматографическим методом.

Химическая кинетика. Основные понятия кинетики. Скорость химической реакции. Порядок и молекулярность. Методы определения порядка химической реакции. Формальная кинетика. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Кинетика односторонних реакций 1, 2 и 3 порядка. Сложные химические реакции. Обратимые, двусторонние и последовательные реакции первого порядка. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна. Обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные реакции. Влияние температуры на скорость химических реакций. Основные положения теории Аррениуса. Уравнение Аррениуса, его формы. Связь между энергией активации и тепловым эффектом реакции. Теория активных соударений (ТАС). Основные положения. Теория

активированного комплекса (ТАК). Использование адиабатического приближения для описания химической реакции. Выражение константы скорости реакции через термодинамические функции. Физический смысл стерического множителя.

Катализ. Классификация катализаторов и каталитических процессов. Основные характеристики катализаторов. Кислотно-основной катализ. Кинетика гомогенных каталитических реакций. Ферментативный катализ. Уравнение Михаэлиса – Ментен. Гетерогенный катализ. Теоретические представления в гетерогенном катализе. Теория активных ансамблей. Теория Баландина. Геометрическое соответствие. Энергетическое соответствие. Электронные представления в катализе.

Нанохимия. Термодинамика наночастиц. Критический размер зародыша новой фазы. Кинетические особенности формирования новой фазы. Классификации частиц по размерам. Физические и химические методы получения наночастиц. Неорганические наноматериалы. Графен, углеродные нанотрубки, фуллерены, Наночастицы и кластеры. Особенности свойств. Проблема стабилизации. Магические числа. Активность наночастиц. Размерные эффекты. Методы исследования, строение, свойства наночастиц.

Физические методы исследований в катализе. Рентгеноспектральные методы анализа каталитических систем. Атомно-адсорбционные методы исследования химического состава катализаторов. Применение методов ИК, УФ и видимой спектроскопии в изучении адсорбционно-каталитических систем. Масс-спектрометрия и резонансные методы в катализе. Определения поверхности методом адсорбции специфических и не специфических абсорбатов.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко Физическая химия /М.:Высшая школа, 2003.- 527 с.
<http://lib.rudn.ru/MegaPro2/Web/SearchResult/ToPage/1>
2. Акулова Ю. П., Изотова С. Г., Проскурина О. В., Черепкова И. А. Физическая химия. Теория и задачи: учебное пособие для вузов/ СПб.:Лань, 2021. - 228 с.
<https://e.lanbook.com/book/153700>
3. Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. Физическая химия / СПб.:Лань, 2012. - 464 с.
<http://lib.rudn.ru/ProtectedView/Book/ViewBook/5697>
4. В.Д. Ягодский. Адсорбция / - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. - 216 с.
<http://lib.rudn.ru/MegaPro2/Web/SearchResult/ToPage/1>
5. И.Р. Пригожин, Р. Дефэй Химическая термодинамика / Пер. с англ. под ред. В.А.Михайлова. - 2-е изд. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 533 с.
6. Курс физической химии / под ред. Герасимова Я.И. М.: Химия, 1970 г., Т.1, 502 с. и 1973 г., Т.2, 623 с.
1. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007. Т.1. 494 с.
2. Еремин Е.Н. Основы кинетики химических реакций. – М.: Высшая школа, 1976. 541с.
3. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1982. 401 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. КолосС, 2008. 672 с.
5. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
6. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 256 с.
7. Ягодский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М: Бином. Лаборатория знаний, 2009.490 с.
8. Пармон В.Н. Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков. Новосибирск: Изд-во Новос. уни-та, 2005. 289 с.

Дополнительная литература

1. Даниэль Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978 г., 645 с.
2. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – М.: ИЛ, 1962 г., Кн.1 и 2, 519с. и 623 с.
3. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1982 г., 456 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978 г., 239 с.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984 г., 519 с.
6. Эмануэль Н.М., Кнорре Г.Д. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа.
7. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, т. 2, 1991 г., 319 с.
8. Ягодковский В.Д. Кинетика мономолекулярных реакций: Учебно-методическое пособие. - М. : Изд-во РУДН, 2014. - 34 с.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Вступительные испытания по специальной дисциплине при приеме на обучение по программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре на направление 1.4 «Химические науки» проводятся в форме теста, формируемого электронной системой сопровождения экзаменов (ЭССЭ) методом случайной выборки заданий из подготовленного банка тестовых заданий, с автоматической проверкой ЭССЭ правильности выполненных заданий (компьютерный тест).

Компьютерный тест состоит из 20 вопросов.

15 вопросов теста – задания из основной и специальной частей программы с выбором одного или нескольких правильных ответов из множества, вопросы на соответствия, вопросы с числовым ответом;

5 вопросов – задания повышенной сложности из основной и специальной частей программы с выбором нескольких правильных ответов из множества, вопросы на соответствия, вопросы с числовым ответом.

Для вопросов с выбором одного правильного ответа за правильный ответ начисляется 3 балла, за неправильный ноль. Вопросы с выбором нескольких правильных ответов, на соответствия и с числовым ответом оцениваются из 6 баллов, при оценивании вопросов с выбором нескольких правильных ответов из множества учитывается каждый правильный ответ в процентном соотношении. Задания повышенной сложности оцениваются из 8 баллов.

На выполнение всего теста отводится 60 минут.

Программа подготовлена на кафедре физической и коллоидной химии.

Заведующий кафедрой
физической и коллоидной химии



А.Г. Чередниченко