

# МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

## **ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

### **ПРОГРАММА**

вступительного экзамена по специальной дисциплине,  
соответствующей научной специальности аспирантуры

#### **1.4.4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Поступающие в аспирантуру химического факультета на научную специальность **1.4.4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ** сдают вступительное испытание по специальной дисциплине в устной форме.

Экзамен проводится по билетам, включающим три вопроса. Два вопроса соответствуют программе по специальной дисциплине. Третий вопрос – развернутое сообщение по теме проводимого научного исследования.

В основу ответа на третий вопрос могут быть положены публикации поступающего в аспирантуру или реферат. Ответы на все вопросы оцениваются по одним и тем же критериям. Цель третьего задания – оценить навыки и умения в области научно-исследовательской деятельности: а) постановка цели, б) формулировка задач исследования, в) описание материала исследования, г) знание терминологии по теме проводимого исследования, д) владение стилем научного изложения.

Члены экзаменационной комиссии вправе задавать дополнительные уточняющие вопросы, которые могут касаться как фактического, так и теоретического материала.

Настоящая программа ориентирована на самостоятельную подготовку к вступительному экзамену и включает основные разделы: «Химическая термодинамика», «Растворы», «Фазовые равновесия», «Химическое равновесие», «Основы химической кинетики и катализа», «Электрохимия». К Программе приложен список основной и дополнительной литературы, необходимой для подготовки к экзамену.

#### **Раздел 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

1. Введение. Предмет физической химии. Разделы физической химии. Историческая справка.

2. Основы химической термодинамики. 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. Основные понятия и определения термодинамики

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

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

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

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

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

8. Термодинамические потенциалы идеальных и реальных газов. Фугитивность реального газа и ее расчет. Метод Льюиса. Коэффициент фугитивности.

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

## **Раздел 2. РАСТВОРЫ**

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

2. Характеристические функции для смесей идеальных газов. Неидеальные растворы газов. Фугитивность компонентов. Взаимная растворимость газов.

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

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

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

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

## **Раздел 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ**

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

2. Однокомпонентные системы. Плоская и объемная диаграммы состояния. Диаграммы состояния воды, серы, бензофенона. Энантиотропия и монотропия.

3. Термический анализ. Двухкомпонентные системы. Бинарные сплавы, растворы солей.

4. Химические соединения в бинарных сплавах с конгруэнтной и инконгруэнтной точками плавления. Ограниченная растворимость веществ в твердом состоянии. Образование твердых растворов.

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

## **Раздел 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

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

2. 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.

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

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

## **Раздел 5. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА**

1. Введение в химическую кинетику. Основной постулат химической кинетики. Понятие о порядке и молекулярности реакций. Односторонние реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков. Определение порядка. Сложные реакции (обратимые, параллельные и последовательные). Механизм сложных химических процессов. Метод стационарных концентраций.

2. Влияние температуры на скорость реакции. Термодинамический вывод уравнения Аррениуса. Опытное определение энергии активации. Теория активных столкновений. Закон распределения энергии для двух степеней свободы. Общее число столкновений и число активных столкновений в газе. Теоретический расчет константы скорости бимолекулярной реакции.

3. Применение теории столкновений к реакциям в растворах. Стерический множитель. Быстрые реакции в растворах. Теория столкновений мономолекулярных реакций. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Активированный комплекс. Путь и координаты реакции.

4. Вывод и анализ основного уравнения теории активированного комплекса. Фотохимические реакции. Закон Эйнштейна. Квантовый выход. Примеры реакций, для которых  $\gamma = 1$ ,  $\gamma < 1$ ,  $\gamma > 1$ ,  $\gamma \gg 1$ . Различия в кинетике фотохимических и темновых реакций.

5. Цепные реакции. Основные понятия и примеры. Кинетика неразветвленных цепных реакций. Тепловой взрыв. Теория воспламенений.

6. Кинетика реакций в гетерогенных системах. Диффузионная теория гетерогенной кинетики. Кинетический режим гетерогенных реакций.

7. Катализ. Общие сведения о катализе. Гомогенный катализ. Механизм действия гомогенного катализатора. Схема расчета кинетики гомогенных каталитических реакций. Автокатализ в гомогенных реакциях. Кислотно-основной катализ.

8. Гетерогенный катализ. Кинетические уравнения гетерогенных каталитических реакций. Теории гетерогенного катализа.

## **Раздел 6. ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

1. Электрохимия. Ионика. Основы теории электролитической диссоциации Аррениуса ее недостатки. Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивости ионных систем. Методы расчета энергии кристаллической решетки и энергии сольватации. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов. Термодинамическое описание химических равновесий в растворах электролитов; коэффициенты активности и методы их определения. Закон ионной силы.

2. Теория Дебая и Гюккеля. Вывод уравнений для потенциала ионной атмосферы и коэффициента активности.

3. Неравновесные явления в растворах электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводности. Закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Уравнение Онзагера. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена.

4. Числа переноса и подвижности отдельных ионов. Методы определения чисел переноса. Причины аномальной электропроводности в растворах электролитов.

5. Электродика. Понятие электрохимического потенциала и общее условие электрохимического равновесия на границе электрод/раствор. Формула Нернста.

6. Применение 2-го закона термодинамики к электрохимическим цепям; уравнение Гиббса-Гельмгольца.

7. Определение и выбор знака электродного потенциала. Различные типы электродов и электрохимических цепей.

8. Метод ЭДС при определении константы химического равновесия, коэффициентов активности и чисел переноса, при определении pH раствора.

9. Двойной электрический слой и адсорбции на границе электрод/раствор. Формула Липпмана. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода. Потенциал нулевого заряда. Емкость двойного электрического слоя.

10. Электролиз и законы Фарадея. Поляризация электродов и ее причина. Стадии электрохимического процесса; понятие лимитирующей стадии.

11. Зависимость тока от потенциала в замедленной стационарной диффузии. Полярография. Теория замедленного разряда.

12. Ток обмена и перенапряжение. Перенапряжение выделения водорода. Коррозия металлов и методы защиты. Химические источники тока.

### **Перечень основной и дополнительной учебной литературы**

#### **Основная**

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов. М.: Высшая школа, 2009. 527 с.

2. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие / В.В. Еремин [и др.]. М.: Экзамен, 2005. 480 с. ISBN 5-472-00834-4.

3. Байрамов В.М., Лунин В.В. Основы химической кинетики и катализа: учебное пособие для студентов химических факультетов университетов. М.: Академия, 2003. 256 с. ISBN 5-7695-1297-0.

4. Шеин А.Б., Виноградова М.А. Термодинамика получения и различных видов обработки материалов (теоретические основы): учебное пособие для вузов. Пермь, 2007. 239 с. ISBN 5-7944-0907-X.

5. Савиткин Н.И. Физическая химия: сборник вопросов и задач. Рн/Д: Феникс, 2018. 320 с.

6. Артемов А.В. Физическая химия: Учебник. М.: Academia, 2019. 256 с.

7. Харитонов Ю.Я. Физическая химия: учебник. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. 608 с.

8. Электрохимия. Методика исследования кинетики электродных процессов: учебное пособие для вузов / В.М. Рудой, Т.Н. Останина, И.Б. Мурашова, А.Б. Даринцева. 2-е изд. М.: Юрайт, 2019; Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 111 с.

#### **Дополнительная**

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия, тер. М.: Высшая школа, 2006. 527 с.

2. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ: учебное пособие для хим.-технол. спец. вузов. М.: Химия, 1985. 590 с.

3. Черешнев И.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: аналитика, физическая химия, распознавание многокомпонентных систем: Учебное пособие. СПб.: Лань, 2013. 256 с.

4. Адамсон А.У. Физическая химия поверхностей: пер. с англ. М.: Мир, 1979. 568 с.

5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. 2-е изд., испр. и перераб. М.: Химия, КолосС, 2006, 672 с.

## Рекомендуемый список Интернет-ресурсов

1. Журнал физической химии / Russian Journal of Physical Chemistry A – научный журнал <https://sciencejournals.ru/journal/fizkhim/>
2. Электронная библиотека учебных материалов по химии <http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/welcome.html>
3. Учебная база термодинамических данных Ивтантермо <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/welcome.html>
4. База данных справочника «Термические константы веществ» под ред. В.П. Глушко <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>
5. Список физико-химических величин системы СИ с обозначениями и размерностью на официальном сайте ИЮПАК (IUPAC) <http://old.iupac.org/reports/1993/homann/index.html>
6. Глоссарий физико-химических терминов ИЮПАК (IUPAC Gold Book) на официальном сайте ИЮПАК (IUPAC) <https://goldbook.iupac.org/>
7. Книга "Величины, единицы и символы в физической химии" (IUPAC Green Book) на официальном сайте ИЮПАК (IUPAC) <https://iupac.org/what-we-do/books/greenbook/>
8. Электрохимия - научный журнал <https://sciencejournals.ru/journal/elkhim/>
9. Электронный фонд актуальных правовых и нормативно-технических документов <https://docs.cntd.ru/>
10. Конденсированные среды и межфазные границы / Condensed Matter and Interphases – научный журнал <https://journals.vsu.ru/kcmf/about>

## Примерный перечень вопросов к экзамену

1. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса.
2. 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.
3. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Различные шкалы температур.
4. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.
5. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса.
6. Химические потенциалы. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними.
7. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций.
8. Коллигативные свойства растворов твердых нелетучих веществ в жидкости. Осмос. Осмотическое давление. Изотонический коэффициент: определение, физический смысл. Вывод аналитического выражения для изотонического коэффициента слабого электролита.
9. Коллигативные свойства растворов твердых нелетучих веществ в жидкости. Понижение температуры замерзания. Аналитическое выражение, связывающее понижение температуры замерзания со свойствами раствора. Криоскопическая постоянная и ее физический смысл. Влияние диссоциации на понижение температуры замерзания. Определение молярной массы твердых нелетучих веществ криоскопическим методом.
10. Коллигативные свойства растворов твердых нелетучих веществ в жидкости. Повышение температуры кипения. Графическое обоснование явления. Аналитическая связь повышения температуры кипения со свойствами раствора. Эбулиоскопическая постоянная и ее физический смысл. Влияние диссоциации на температуру кипения.

11. Фазовые равновесия. Классификация. Понятие фазы: определение, примеры. Составляющие: определение, примеры. Число компонентов. Вариантность системы и условная вариантность системы. Связь между вариантностью и числом фаз и компонентов.

12. Фазовые равновесия. Классификация. Агрегатное состояние и фаза. Гетерогенные и гомогенные системы. Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса.

13. Диаграммы состояния бинарных систем. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и полной взаимной нерастворимостью в твердом состоянии. Уравнение Шредера. Линия ликвидуса и линия солидуса. Правила определения состава сосуществующих фаз. Понятие эвтектики: определение и свойства. Феноменологическое описание процесса кристаллизации и понижения температуры кристаллизации расплава при добавлении второго компонента. Правило рычага.

14. Термический анализ и диаграмма состояния бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии. Построение T - x диаграммы на основе кинетических кривых.

15. Диаграммы состояния бинарных систем. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и с образованием химического соединения, плавящегося конгруэнтно. Феноменологическое описание процесса кристаллизации. Правило рычага.

16. Диаграммы состояния бинарных систем. Системы с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии. Феноменологическое описание процесса кристаллизации. Правило рычага. Построение T-x диаграмм методом термического анализа.

17. Диаграммы состояния бинарных систем. Двухкомпонентные системы жидкость – жидкость. T-x диаграмма ограниченно растворимых друг в друге жидкостей. Виды ограниченно растворимых жидкостей. Описание процесса расслоения ограниченно растворимых жидкостей. Кривая гетерогенизации. Правило рычага.

18. Диаграммы состояния бинарных систем. Взаимно нерастворимые жидкости. T-x диаграмма системы. Феноменологическое описание процесса испарения. Перегонка с водяным паром и ее теоретическое обоснование.

19. Диаграммы состояния бинарных систем. Равновесия пар – жидкий раствор в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Феноменологическое описание процесса испарения. Первый закон Гиббса - Коновалова.

20. Диаграммы состояния бинарных систем. Равновесия пар – жидкий раствор в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Феноменологическое описание процесса конденсации. Правило рычага.

21. Диаграммы состояния бинарных систем. Идеальные растворы. Закон Рауля. T-x диаграмма идеального раствора. Феноменологическое описание процесса испарения идеального раствора. Состав паровой и жидкой фазы. Правило рычага.

22. Диаграммы состояния бинарных систем. Равновесия пар – жидкий раствор в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Способы разделения неограниченно смешивающихся жидкостей. Простая перегонка.

23. Диаграммы состояния бинарных систем. Равновесия пар – жидкий раствор в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Разделение неограниченно смешивающихся жидкостей методом фракционной перегонки. Ректификация. Ректификационная колонна.

24. Диаграммы состояния бинарных систем. Равновесия пар – жидкий раствор в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Жидкости с максимумом или минимумом на кривой зависимости давления насыщенного пара от состава раствора. Второй закон Гиббса-Коновалова.

25. Диаграммы состояния бинарных систем. Равновесия пар – жидкий раствор в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Азеотропные смеси. Способы разделения азеотропных смесей.

26. Электролиты. Растворы электролитов. Диссоциация и ее движущие силы. Влияние растворителя на диссоциацию. Виды растворителей.

27. Диссоциация и гидролиз электролитов. Константа и степень диссоциации. Виды гидролиза.

28. Проводники второго рода. Движение ионов в электрическом поле. Электрическая проводимость. Понятие подвижности. Влияние природы и внешних условий на проводимость раствора электролита.

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

30. Кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации. Кондуктометрическое определение растворимости малорастворимых соединений. Кондуктометрическое определение предельной молярной проводимости. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием.

31. Равновесные электродные процессы. Феноменология возникновения двойного электрического слоя. Электрический потенциал и электродный потенциал. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Ряд напряжений.

32. Гальванический элемент. Теоретическое обоснование превращения химической энергии в электрическую в гальваническом элементе. Химический и концентрационный гальванический элемент. Понятие электродвижущей силы. Способы измерения электродвижущей силы.

33. Равновесные электродные процессы. Диффузионный потенциал. Причины возникновения и способы борьбы с диффузионным потенциалом. Цепи с переносом и цепи без переноса.

34. Основное уравнение для электродного потенциала электрода. Вывод и теоретическое обоснование уравнения. Стандартный электродный потенциал. Нормальный водородный электрод.

35. Классификация электродов. Электроды первого рода. Уравнение Нернста для электродов, обратимых относительно катионов.

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

37. Классификация электродов. Окислительно-восстановительные электроды. Хингидронный электрод: назначение, принцип действия и аналитическое описание его электродного потенциала.

38. Классификация электродов. Ионоселективные электроды. Стеклоанный электрод: устройство и принцип действия. Электродный потенциал стеклянного электрода.

39. Потенциометрия. Потенциометрическое определение термодинамических величин (стандартный изобарный потенциал реакции, стандартная энтропия реакции и тепловой эффект реакции).

40. Потенциометрия. Ионметрия и потенциометрическое титрование. Теоретическая основа потенциометрии. Потенциометрическое определение рН раствора.

41. Химическая кинетика. Формальная кинетика. Скорость реакции. Способы описания скорости химической реакции. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Порядок реакции. Порядок реакции по веществу. Период полупревращения реакции.

42. Порядок реакции и молекулярность реакции. Реакции первого порядка и мономолекулярные реакции. Механизм химической реакции. Формальная и молекулярная химическая кинетика.

43. Химическая кинетика. Формализм реакций нулевого, первого и второго порядка.

44. Формальная кинетика химических реакций. Порядок реакции. Методы определения порядка химических реакций.

45. Формальная кинетика простейших сложных химических реакций. Параллельные и последовательные необратимые химические реакции.

46. Формальная кинетика простейших сложных химических реакций. Обратимые химические реакции.

47. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации реакции. Теоретическая трактовка констант Аррениуса в разных теориях.

48. Молекулярная кинетика химических реакций. Молекулярность реакции. Основные положения теории активных столкновений. Стерический фактор.

49. Катализ. Катализ гомогенный и гетерогенный. Общие положения. Классификация.

50. Гомогенный катализ. Определение, основные теоретические модели.

51. Гетерогенный катализ. Определение, основные теоретические модели.

52. Вывод и анализ основного уравнения теории активированного комплекса. Фотохимические реакции. Закон Эйнштейна. Квантовый выход. Примеры реакций, для которых  $\gamma = 1$ ,  $\gamma < 1$ ,  $\gamma > 1$ ,  $\gamma \gg 1$ . Различие в кинетике фотохимических и темновых реакций.

53. Цепные реакции. Основные понятия и примеры. Кинетика неразветвленных цепных реакций. Тепловой взрыв. Теория воспламенений.

54. Основные закономерности кинетики электродных реакций. Катодная и анодная поляризация, ее причины. Поляризационные кривые. Основные уравнения электрохимической кинетики.

*Составители программы: профессор кафедры физической химии А.Б. Шейн, доцент Н.А. Медведева.*

*Программа одобрена Ученым советом химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета*