

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БАЛТИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И. КАНТА



**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

по программе подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Научная специальность 1.4.4 *Физическая химия*

Лист согласования

Составитель: к.х.н., доцент ОНК «Институт медицины и наук о жизни» (МЕДБИО)
ВШЖС БФУ имени И. Канта Масютин Я.А.

к.т.н. доцент ОНК «Институт медицины и наук о жизни» (МЕДБИО) ВШЖС БФУ им. И.
Канта Ван Е.Ю.

Программа одобрена Ученым советом ОНК «Институт медицины и наук о жизни (Медбио)

Протокол № 11 от «01» ноября 2023 г.

Председатель Ученого совета ОНК

«Институт медицины и наук о жизни (Медбио)» _____ *Агапов М.А.*

Руководитель образовательных программ _____ *Коновалова К.В.*

Настоящая программа разработана для поступающих в аспирантуру на научную специальность 1.4.4. Физическая химия.

Абитуриенты, желающие освоить основную образовательную программу подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 1.4.4. Физическая химия, должны ознакомиться с Правилами приема в Балтийский федеральный университет им. И. Канта на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре.

К освоению программ аспирантуры по научной специальности 1.4.4. Физическая химия допускаются лица, имеющие высшее образование, подтверждаемое присвоением им квалификации «специалист», «дипломированный специалист», «магистр», а также лица, имеющие базовое высшее образование (освоение программы сроком не менее 6 лет) или специализированное высшее образование, при выполнении одного из двух условий:

— образование релевантно группе научных специальностей 1.4. Химические науки (в соответствии со Списком релевантности направлений подготовки по программам магистратуры и специалитета группам научных специальностей (научным специальностям) по программам аспирантуры в 2024 году, утверждённым Ученым советом БФУ им. И. Канта);

— имеется стаж работы в отрасли/должности, соответствующей группе научных специальностей 1.4. Химические науки, сроком не менее 3 лет.

Целью вступительного испытания является оценка базовых знаний, поступающих в аспирантуру с точки зрения их достаточности для проведения научно-исследовательской деятельности по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Вступительное испытание по специальной дисциплине научной специальности 1.4.4. Физическая химия проводится на русском или английском языке по билетам в устной форме. Экзаменационный билет включает 2 вопроса из предлагаемого перечня, а также собеседование с членами экзаменационной комиссии, в ходе которого абитуриент обосновывает выбор научной специальности, выбор предполагаемого научного руководителя из числа преподавателей и научных работников университета, имеющих право осуществлять научное руководство аспирантами по соответствующей научной специальности, излагает профессиональные планы и цели подготовки и защиты кандидатской диссертации по выбранной научной специальности

Содержание программы

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.

Раздел 1. 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^0_T реакции. Влияние знака и значения ΔG^0_T на положение равновесия. Константы равновесия K_x , K_c , K_p , 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.

Раздел 2. 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.

Раздел 3. 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 плавокости бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твердом, без образования химических соединений и твердых растворов. Диаграммы плавокости бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твердом, с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно и инконгруэнтно. Диаграммы плавокости 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 → пар в бинарной системе летучих неограниченно смешивающихся жидкостей идеальные и реальные растворы). Теоретические основы фракционной перегонки в бинарных системах. Законы Гиббса-Коновалова.

Раздел 4. 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 одностратной ферментативной реакции. Вывод уравнения Михаэлиса-Ментен методом квазиравновесного приближения. Кинетическая схема одностратной ферментативной реакции. Вывод уравнения Михаэлиса-Ментен методом квазистационарного приближения.

Раздел 5. Термодинамика растворов электролитов

Понятие электрохимического потенциала, ионной силы раствора электролитов, уравнение Дебая-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).

Критерии оценивания уровня знаний

Оценка знаний поступающего в аспирантуру производится по 100-бальной шкале. Максимальный балл за ответ на экзаменационный билет – 100. Минимальный балл,

соответствующий положительной оценке – 50.

86-100 баллов выставляется экзаменационной комиссией за обстоятельный и обоснованный ответ на все вопросы экзаменационного билета и дополнительные вопросы членов экзаменационной комиссии. Поступающий в аспирантуру в процессе ответа на вопросы экзаменационного билета правильно определяет основные понятия, свободно ориентируется в теоретическом и практическом материале по предложенной тематике. Экзаменуемый показывает всестороннее, систематическое и глубокое знание основного и дополнительного материала, усвоил рекомендованную литературу; может объяснить взаимосвязь основных понятий; проявляет творческие способности в понимании и изложении материала. В ходе собеседования устанавливается высокая степень мотивированности к подготовке и защите кандидатской диссертации в период освоения программы аспирантуры, наличие научного задела по теме планируемого исследования, участия в исследовательских проектах, научных грантах, студенческих конкурсах.

66-85 баллов выставляется поступающему в аспирантуру за правильные и достаточно полные ответы на вопросы экзаменационного билета, которые не содержат грубых ошибок и неточностей в трактовке основных понятий и категорий, но в процессе ответа возникли определенные затруднения при ответе на дополнительные вопросы членов экзаменационной комиссии. Экзаменуемый показывает достаточный уровень знаний в пределах основного материала; усвоил литературу, рекомендованную в программе; способен объяснить взаимосвязь основных понятий при дополнительных вопросах экзаменатора. Допускает несущественные погрешности в ответах. В ходе собеседования устанавливается высокая степень подготовленности поступающего в аспирантуру к проведению самостоятельных научных исследований по выбранной научной специальности и мотивированности к подготовке кандидатской диссертации в период освоения программы аспирантуры и ее защите.

50-65 баллов выставляется поступающему в аспирантуру при недостаточно полном и обоснованном ответе на вопросы экзаменационного билета и при возникновении серьезных затруднений при ответе на дополнительные вопросы членов экзаменационной комиссии. Экзаменуемый показывает знания основного материала в минимальном объеме, знаком с литературой, рекомендованной программой. Допускает существенные погрешности в ответах, но обладает необходимыми знаниями для их устранения под руководством экзаменатора. В ходе собеседования устанавливается низкая степень подготовленности поступающего в аспирантуру к проведению самостоятельных научных исследований (в том числе на основании анализа представленных индивидуальных достижений) по выбранной научной специальности; мотивация к подготовке кандидатской диссертации в период освоения программы аспирантуры низкая или совсем отсутствует

0-49 баллов выставляется в случае отсутствия необходимых для ответа на вопросы экзаменационного билета теоретических и практических знаний. Экзаменуемый показывает пробелы в знаниях основного материала, допускает принципиальные ошибки в ответах, не знаком с рекомендованной литературой, не может исправить допущенные ошибки самостоятельно.

Основная и дополнительная литература

Основная литература

1. **Еремин, В.В.** Основы физической химии/В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 624 с.
2. **Мушкамбаров, Н. Н.** Физическая и коллоидная химия : учебник для медицинских вузов (с задачами и решениями) / Н. Н. Мушкамбаров. - 5-е изд., стер. - Москва : ФЛИНТА, 2020. - 455 с. - ISBN 978-5-9765-2295-4.

3. **Грызунов, В. И.** Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / В. И. Грызунов, И. Р. Кузеев, Е. В. Пояркова, В. И. Полухина, Е. Б. Шабловская, Е. Ю. Приймак, Н. В. Фирсова. -3-е изд., стер. - Москва : ФЛИНТА, 2019. -251с. - ISBN 978-5-9765-1963-3.
4. **Еремин, В. В.** Основы общей и физической химии : учебное пособие / В. В. Еремин, А. Я. Борщевский. — 2-е изд. испр. — Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2018. — 848 с. - ISBN 978-5-91559-250-5.
5. **Артемов, А.В.** Физическая химия / А.В. Артемов. – М.: Академия, 2018. – 288 с.

Дополнительная литература

1. **Зимон, А.Д.** Физическая химия / А.Д. Зимон. – М.: Красанд, 2015. – 318 с.
2. **Стромберг, А.Г.** Физическая химия/А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – М.: Высшая школа, 2009. – 527 с.
3. Основы физической химии. Теория и задачи / **В.В. Еремин** [и др.]. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
4. Физическая химия. Кн. 1 / Под ред. **К.С. Краснова**. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
3. **Байрамов, В.М.** Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями/В.М. Байрамов. – М.: Академия, 2003. – 320 с.
4. **Бейдер Р.** Атомы в молекулах. М.: Мир. 2001
5. **Цирельсон В. Г., Зоркий П. М.** Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. 1986.
6. **Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.** Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1986.
7. **Агеев Е. П.** Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Химический ф-т МГУ. 1999.
8. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.
9. **Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.** Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.
10. **Даниэльс Ф. Олберти Р.** Физическая химия. М.: Мир. 1978.
11. **Дуров В. А., Агеев Е. П.** Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ. 1987.
12. **Хаазе Р.** Термодинамика необратимых процессов М.: Мир. 1967.
13. **Эткинс Н.** Физическая химия. Т. 1 и 2. М.: Мир. 1980. (В 2002 г. выйдет новое издание данного учебника в 3-х томах)
14. **Панченков Г. М., Лебедев В. П.** Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985.