

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»  
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО «СамГТУ»,

д.т.н., профессор



Д. Е. Быков

«24»

12

2024 г.

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА  
в аспирантуру СамГТУ**

по научной специальности

*1.4.4. Физическая химия*

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

К вступительным испытаниям по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре СамГТУ допускаются лица, имеющие образование не ниже высшего (специалитет или магистратура).

Прием осуществляется на конкурсной основе по результатам вступительных испытаний.

## 2. ЦЕЛЬ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Вступительные испытания призваны определить степень готовности поступающего к освоению основной образовательной программы аспирантуры по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

## 3. ФОРМА ПРОВЕДЕНИЯ И КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Вступительное испытание проводится в письменной форме в соответствии с установленным приемной комиссией СамГТУ расписанием.

Поступающему предлагается ответить письменно на вопросы и (или) решить задачи в соответствии с экзаменационными заданиями, которые охватывают содержание разделов и тем программы вступительных испытаний. Для подготовки ответа поступающие используют экзаменационные листы, которые впоследствии хранятся в их личном деле.

При приеме на обучение по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре результаты каждого вступительного испытания оцениваются **по пятибалльной шкале**.

Минимальное количество баллов для каждой научной специальности, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания, составляет **3 балла**.

### Шкала оценивания:

**«Отлично»** – выставляется, если поступающий представил развернутые, четкие ответы на основные вопросы экзаменационного билета.

**«Хорошо»** – выставляется, если поступающий представил относительно развернутые, четкие ответы на основные вопросы экзаменационного билета;

**«Удовлетворительно»** – выставляется, если поступающий представил относительно развернутые, четкие ответы на основные вопросы экзаменационного билета, при этом некоторые ответы раскрыты не полностью;

**«Неудовлетворительно»** – выставляется, если при ответе поступающего основные вопросы билета не раскрыты.

## 4. ПЕРЕЧЕНЬ РАЗДЕЛОВ, ТЕМ И СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### РАЗДЕЛ 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

#### 1. Химическая термодинамика

##### 1.1. Первый закон термодинамики

1. Введение. Предмет физической химии, ее возникновение и развитие. Основные разделы и теоретические методы физической химии. Значение физической химии.

2. Химическая термодинамика. Основные понятия и определения. Внутренняя энергия, теплота и работа. Первый закон термодинамики. Применение первого закона к изменению состояния идеального газа. Работа различных процессов.

3. Термохимия. Термохимическое уравнения и их использование. Связь тепловых эффектов при  $P=\text{const}$  и  $V=\text{const}$ . Закон Гесса и его применение. Теплота образования химических соединений из простых веществ. Расчет теплоты реакции по теплотам

образования ее участников. Теплота сгорания. Расчет теплоты реакции по теплотам сгорания участников.

4. Теплота растворения. Теплота нейтрализации. Тепловые эффекты полиморфных и агрегатных превращений. Правила Труттона, Кистяковского, Нернста. Теплота образования химической связи, вычисление теплоты реакции по энергиям связей.

5. Цикл Борна-Габера. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Зависимость теплоемкости от температуры и развернутое уравнение Кирхгофа. Применение закона Кирхгофа в случае агрегатных и полиморфных переходов одного или нескольких участников реакции.

## 1.2. Второй закон термодинамики

1. Второй закон термодинамики. Энтропия. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов и необратимых процессов. Вычисление  $\Delta S$  в различных процессах.

2. Вычисление  $\Delta S$  в различных процессах (продолжение). Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии. Энтропия как мера вероятности состояния.

3. Термодинамические характеристические функции  $G$  и  $F$  идеального газа. Максимальная работа химической реакции и химическое сродство.

4. Определение термодинамической возможности самопроизвольного протекания химической реакции в стандартных условиях. Стандартные изобарные потенциалы образования химических соединений из простых веществ. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Понятие о химических потенциалах.

## 1.3. Химическое равновесие

1. Равновесие, общая характеристика. Константа равновесия химической реакции и способы ее выражения. Фугитивность. Уравнение изотермы химической реакции.

2. Зависимость константы равновесия от температуры (уравнение изобары (изохоры) химической реакции). Зависимость константы равновесия от давления. Принцип Ле-Шателье.

3. Метод Темкина-Шварцмана расчета  $\Delta G^\circ$ . Расчет константы равновесия по значениям  $\Delta G^\circ_{t, 298}$ . Расчет константы равновесия с использованием приведенных изобарных потенциалов.

4. Расчет состава равновесной смеси. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Упругость диссоциации металлических оксидов.

## 1.4. Фазовые равновесия

5. Общее условие равновесия и самопроизвольного течения процесса при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона, его анализ. Диаграмма состояния однокомпонентной системы. Понятие о физико-химическом анализе. Принципы Курнакова.

6. Правило фаз Гиббса. Термический анализ. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной эвтектикой без твердых растворов и химических соединений.

7. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях. Диаграммы состояния с образованием химического соединения, плавящегося без разложения и с разложением.

8. Способы изображения состава тройной системы (методы Гиббса и Розебоома). Построение диаграмм состояния тройных систем и их графическое представление.

## 2. Учение о растворах

### 2.1. Основы термодинамической теории растворов

1. Общая характеристика и классификация растворов. Способы выражения концентрации растворов. Парциальные молярные величины, их значение. Связь между

парциальными молярными величинами компонентов раствора. Уравнения Гиббса-Дюгема и Дюгема-Маргулеса.

## **2.2. Идеальные растворы**

2. Бесконечно разбавленные растворы. Химический потенциал растворенного вещества в растворе. Растворимость газов в жидкостях, влияние на растворимость давления, температуры. Законы Сиверта и Сеченова. Растворимость твёрдых тел в жидкостях. Уравнение Шредера.

3. Коллигативные свойства разбавленных растворов: понижение давления насыщенного пара, повышение температуры кипения, понижение температуры кристаллизации, осмотическое давление раствора.

4. Коллигативные свойства растворов в случае диссоциации растворенного вещества. Закон распределения Шилова-Нернста. Экстракция. Совершенные растворы и их законы. Диаграмма «давление насыщенного пара-состав», бинарной системы, компоненты которой образуют совершенные растворы. Состав пара над совершенным раствором.

## **2.3. Равновесие «жидкий раствор-пар» в двухкомпонентных системах**

1. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля. Составы равновесных жидкости и пара в реальных системах, законы Коновалова. Диаграммы «давление-состав» и «температура кипения-состав». Законы Вревского.

2. Дистилляция двойных смесей. Фракционная (дробная) перегонка двойных жидких смесей. Ректификация. Системы ограниченно растворимых друг в друге жидкостей, давление насыщенного пара в таких системах. Взаимно нерастворимые жидкости, давление насыщенного пара и температура кипения таких смесей. Перегонка с водяным паром.

3. Активность. Связь между активностями компонентов раствора. Некоторые методы определена активности.

## **3. Кинетика химических реакций**

### **3.1. Формальная кинетика**

1. Общие сведения о кинетике химических реакций: типы реакций, формальная кинетика, теории химической кинетики» Скорость химической реакции, методы измерения скоростей реакции. Молекулярность и порядок химической реакции.

2. Необратимые реакции первого порядка. Необратимые реакции второго и третьего порядков. Время полупревращения. Реакции  $n$ -ного и дробного порядков, реакции нулевого порядка.

3. Методы определения порядка химических реакций (интегральные, дифференциальные, методы изоляции).

### **3.2. Сложные реакции**

1. Кинетическое изучение сложных реакций. Обратимые реакции. Параллельные реакции. Последовательные (консекутивные) реакции.

2. Последовательные реакции (продолжение). Методы стационарных концентраций Боденштейна-Семенова.

3. Сопряженные реакции. Классификация сопряженных реакций по Шиллову. Фотохимические реакции.

4. Цепные реакции. Цепные реакции с не разветвляющимися и с разветвляющимися цепями. Влияние давления и температуры.

### **3.3. Теории химической кинетики**

1. Влияние температуры на скорость химических реакций, логистическая кривая. Тепловой взрыв. Теория активных столкновений Аррениуса. Теория переходного состояния (активного комплекса). Гомогенные реакции в растворе.

### **3.4. Кинетика гетерогенных реакций и катализ**

1. Кинетика гетерогенных химических реакций. Кинетическая и диффузионная области протекания реакций. Влияние некоторых факторов на переход из одной области в другую. Катализ: общая характеристика явления.

2. Гетерогенный катализ. Теории гетерогенного катализа. Гомогенный катали.

## **4. Электрохимия**

### **4.1. Теория электролитов**

1. Основные положения теории Аррениуса. Ионные равновесия в растворах электролитов. Недостатки классической теории электролитической диссоциации.

2. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Механизмы образования растворов электролитов. Энергия сольватации.

3. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов. Теория Дебая-Хюккеля и коэффициенты активности. Применение теории Дебая-Хюккеля к слабым электролитам и смешанным растворам электролитов.

4. Неравновесные явления в растворах электролитов. Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов. Диффузия и миграция ионов в растворах. Удельная и эквивалентная электропроводности в растворах электролитов. Числа переноса и методы их определения. Предельные электропроводности ионов. Зависимость подвижности, электропроводности и чисел переноса от концентрации.

5. Расплавы и твердые электролиты. Строение ионных жидкостей и их электропроводность. Многокомпонентные расплавы. Свойства твердых электролитов.

### **4.2. Электрохимия гетерогенных систем**

1. Основы термодинамики гетерогенных электрохимических систем. Электрохимический потенциал и равновесие на границе электрод/раствор. Равновесие в электрохимической цепи. Окислительно-восстановительные полуреакции и понятие электродного потенциала. Классификация электродов. Классификация электрохимических цепей. Метод ЭДС при определении коэффициента активности, чисел переноса, произведений растворимости и констант равновесия ионных реакций. Мембранное равновесие и мембранный потенциал. Ионоселективные электроды. Электрохимические биосенсоры и биологические мембраны. Биоэлектрохимия.

2. Двойной электрический слой и явления адсорбции на межфазных границах. Связь электрических и адсорбционных явлений на границе раздела фаз. Электрокапиллярные явления. Емкость двойного электрического слоя. Потенциалы нулевого заряда и механизм возникновения ЭДС электрохимической цепи. Развитие модельных представлений о строении двойного электрического слоя.

3. Электрохимическая кинетика. Стадия массопереноса. Общая характеристика электрохимических процессов. Поляризационная характеристика в условиях лимитирующей стадии массопереноса. Роль миграции в процессах массопереноса и падение потенциала в диффузионном слое. Полярнографический метод. Константа скорости стадии массопереноса.

4. Электрохимическая кинетика. Кинетические закономерности стадии переноса заряда. Основные уравнения теории замедленного разряда. Поляризационные кривые и импеданс стадии переноса заряда. Теоретические представления об элементарном акте гомогенного и гетерогенного переноса электрона в полярных средах.

5. Кинетика сложных электрохимических реакций. Электродные реакции, осложненные образованием новой фазы. Сложные электродные процессы и прикладная электрохимия. Электродные материалы.

### Список рекомендуемой литературы

1. Основы физической химии [Текст] : учеб. пособие: в 2 ч. / В.В. Еремин [и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : БИНОМ. Лаб. знаний. Ч.1: Теория. - 2013. - 320 с.
2. Основы физической химии [Текст] : учеб. пособие: в 2 ч. / В.В. Еремин [и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : БИНОМ. Лаб. знаний. Ч.2: Задачи. - 2013. - 263 с.
3. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика [Текст]: пер. с англ.: учеб. пособие / И. Чоркендорф, Х Наймантсведрайт. - 2-е изд. - Долгопрудный : ИД Интеллект, 2013. - 501 с.
4. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии [Текст]: учеб. / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. - М.: Мир, 2006. - 683 с.
5. Стромберг, А.Г. Физическая химия [Текст]: учеб. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. - 6-е изд., стер. - М.: Высш. шк., 2006. - 527 с.
6. Коробов, В.И. Химическая кинетика [Текст]: введ. с Mathcad / Marle / MCS / В.И. Коробов, В.Ф. Очков. - М.: Горячая линия-Телеком, 2009. - 384 с.
7. Эткинс, П. Физическая химия [Текст]: в 3 ч.: Пер. с англ. / П. Эткинс; соавт. Дж. де Паула, ред. В.В. Лунин, ред. О.М. Полторака. - М.: Мир, 2007 - . Ч.1: Равновесная термодинамика. - 494 с.
8. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия [Текст]: учеб. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. - 2-е изд., испр. и перераб. - М.: Химия: КолосС, 2006. - 670 с.
9. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии [Текст]: учеб. пособие / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. - 2-е изд., испр. - Долгопрудный: ИД Интеллект, 2013. - 446 с.
10. Романовский, Б.В. Основы химической кинетики [Текст]: учеб. / Б.В. Романовский. - М.: Экзамен, 2006. - 415 с.
11. Аналитическая и физическая химия: Учеб. пособие / В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. - Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2008. 392 с.
12. Термохимия: Учеб. пособие / С.Н. Яшкин, А.А. Светлов. - Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2008. 56 с.
13. Курс физико-химического анализа [Текст]: учеб. пособие / И.К. Гаркушин [и др.]; Самар. гос. техн. ун-т. - Самара: [б. и.], 2013. - 351 с.
14. Словарь-справочник по физико-химическому анализу [Текст]: учеб. пособие / Самар. гос. техн. ун-т; сост.: И.К. Гаркушин, М.А. Истомова. - Самара: [б. и.], 2012. - 236 с.