

**ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ**



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМПЕРАТРИЦЫ ЕКАТЕРИНЫ II**

**ПРОГРАММА  
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ  
ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ  
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Конкурсная группа:

**1.4.4. Физическая химия**

Научная специальность:

**1.4.4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2024**

Программа вступительного испытания по специальной дисциплине, соответствующая научной специальности – 1.4.4. Физическая химия группы научных специальностей 1.4. Химические науки, разработана на основании федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования уровней магистратуры и специалитета, одобрена на Совете факультета переработки минерального сырья.

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРОГРАММЕ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Основной целью вступительного испытания в аспирантуру по физической химии является выявление компетенций в различных областях, таких как:

- понимание методологических основ дисциплины;
- знание общих основ физической химии;
- знание фундаментальных понятий и принципов физической химии;
- знание научно-методологических и методических основ физико-химических исследований;
- знание современных методов обработки, систематизации и интерпретации термодинамических, кинетических, аналитических данных;
- знание термодинамических характеристик процессов на поверхности, закономерностей процессов адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; теорию растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия;
- знание физико-химических свойств систем; закономерностей неравновесных процессов; макрокинетику, механизмы сложных химических процессов, физико-химическую гидродинамику, растворение и кристаллизацию; динамику элементарного акта при химических превращениях; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции, катализ;
- умение выявлять, анализировать и интерпретировать закономерности в строении вещества, проводить физико-химические экспериментальные и теоретические исследования термодинамических свойств веществ и кинетики химических реакций; разрабатывать физико-химические основы инновационных технологических процессов.

## **СОДЕРЖАНИЕ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

На вступительном испытании соискатель должен продемонстрировать основные компетенции, сформированные в результате освоения дисциплины «Физическая химия» и смежных с ней дисциплин в высшем учебном заведении по программам специалитета, магистратуры.

Поступающий в аспирантуру должен знать методы описания химических явлений с помощью законов физики; основы термодинамических расчетов и прогнозирования протекания химических процессов; кинетику химических ре-

акций; основные положения классической теории химического строения; электрические и магнитные свойства молекулярных систем и строение конденсированных фаз; теории растворов, фазовых равновесий, электрохимических процессов.

## **СТРУКТУРА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ**

Вступительное испытание включает:

- 1) Устные ответы на три вопроса из списка вопросов для вступительного испытания.
- 2) Беседа с членами приемной комиссии по вопросам, связанным с научным исследованием соискателя.

## **РАЗДЕЛЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, РАССМАТРИВАЕМЫЕ В ХОДЕ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ**

### **1. Введение**

Предмет физической химии. Понятие о физико-химических системах. Связь физической химии с другими химическими и химико-технологическими дисциплинами и ее значение для развития химической технологии. Методы исследования физико-химических систем. Основные проблемы и задачи физической химии. Термодинамический и кинетический подходы к описанию физико-химических систем на микро- и макро-уровне.

### **2. Начала термодинамики. Термодинамические функции**

Предмет и задачи термодинамики. Основные понятия термодинамики: система, теплота и работа, внутренняя энергия. Первый закон термодинамики. Тепловой эффект изохорного и изобарного процессов, понятие об энтальпии. Теплоемкость, её использование для расчетов тепловых эффектов процессов. Расчет теплоемкости газов и твердых тел по Эйнштейну, Дебаю, Нейманну и Коппу. Расчет тепловых эффектов химических реакций. Закон Гесса. Стандартные энтальпии образования соединений. Тепловые эффекты реакций в растворах. Стандартные энтальпии образования ионов. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры, закон Кирхгофа. Второе начало термодинамики. Понятие об энтропии. Определение энтропии через термодинамическую вероятность. Закономерности изменения энтропии. Третье начало термодинамики. Вычисление энтропии. Энтропия ионов в растворах. Учение о химическом сродстве. Термодинамические потенциалы Гельмгольца и Гиббса, их вычисление. Определение направления протекания химических реакций.

### **3. Химическое равновесие. Термодинамический расчет реакционных систем**

Парциальные молярные величины, их определение по экспериментальным данным и путем интегрирования уравнения Гиббса - Дюгема. Химический потенциал, его значение для компонента идеального газа, идеального раствора, предельно разбавленного раствора и для реальных систем. Понятие об активности и фугитивности. Уравнение изотермы реакции. Константа равновесия. Расчет равновесного состава реакционной смеси. Влияние внешних условий на равновесие. Принцип Ле-Шателье. Выбор оптимальных условий для проведе-

ния реакции. Вычисление константы равновесия при различных температурах по уравнению изобары реакции, по приведенным энергиям Гиббса и по методу Темкина и Шварцмана.

#### **4. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах**

Основные понятия: фаза, составляющее вещество и компонент системы, термодинамические степени свободы. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса, его использование для расчета фазовых равновесий в однокомпонентных системах. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Диаграмма состояния воды.

#### **5. Термодинамические свойства растворов**

Закон Рауля для идеальных и предельно разбавленных растворов. Учет диссоциации растворенного вещества. Растворимость газов, законы Генри и Сивертса. Температуры замерзания и кипения растворов, криоскопия и эбуллиоскопия. Уравнение Шредера. Осмотическое давление растворов. Обратный осмос, его использование для очистки стоков и опреснения воды. Определение степени и константы диссоциации слабых электролитов, кажущейся степени диссоциации и коэффициента активности сильных электролитов по опытному значению изотонического коэффициента. Определение молярной массы органических веществ методами криоскопии и эбуллиоскопии.

Образование растворов электролитов. Сольватация и ассоциация. Теория гидратации. Теория активностей Дебая-Хюккеля. Обобщенные теории кислот и оснований Бренстеда, Льюиса, Пирсона. Кислотно-основные свойства неводных растворов и расплавов.

#### **6. Фазовые равновесия в неконденсированных системах**

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем жидкость – пар с полной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе. Идеальные системы. Расчет диаграммы по закону Рауля. Первый закон Коновалова. Нода. Правило рычага. Разгонка жидких смесей. Понятие о ректификации. Отклонения от идеальности. Азеотропия. Второй закон Коновалова. Диаграммы систем с полной взаимной нерастворимостью компонентов в жидкой фазе. Перегонка с водяным паром. Диаграммы систем жидкость – жидкость. Экстракция, закон распределения Нернста. Классификация механизмов и основные закономерности процессов экстракции, действие высаливателя и разбавителя, самовысаливание и влияние pH. Диаграммы систем жидкость – пар с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе.

#### **7. Фазовые равновесия в конденсированных системах**

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с полной взаимной нерастворимостью компонентов в твердой фазе. Метод дифференциально-термического анализа. Построение диаграмм. Расчет диаграмм по уравнению Шредера. Твердые растворы, ограниченный и неограниченный изоморфизм. Системы с твердыми растворами: идеальные, с минимумом температуры плавления, эвтектического и перитектического типов. Системы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися соединениями. Проявление на диаграммах полиморфных превращений и расслаивания жидкой фазы. Определение тепловых эффектов фазовых превращений по методу Таммана.

## 8. Электрохимические равновесия

Термодинамическая теория Э.Д.С. Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижность ионов и факторы, ее определяющие. Определение качества воды, константы диссоциации слабых электролитов, предельной электропроводности ионов и растворимости соединений кондуктометрическим методом. Термодинамика электрохимических систем. Электродный потенциал. Гальванический элемент. Уравнение Нернста. Типы электродов. Определение коэффициента активности электролитов, растворимости соединений, константы нестойкости комплексов, константы равновесия окислительно-восстановительной реакции потенциометрическими методами. Ионметрия. Диаграммы Пурбе.

## 9. Химическая кинетика

Формальная кинетика. Порядок реакции и способы его определения. Кинетика сложных гомогенных, фотохимических, цепных и гетерогенных реакций. Зависимость скорости реакции от температуры, энергия активации, ее определение. Теории активных столкновений и переходного состояния (активированного комплекса). Механизм гомогенного и гетерогенного катализа. Ферментативный катализ. Кинетика электрохимических процессов. Поляризация электродов. Диффузионное и электрохимическое перенапряжение.

## РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### Основная литература

- 1) Зарубин Д.П. Физическая химия : учеб. пособие. М.: ИНФРА-М. 2017. 474 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=469097>
- 2) Борщевский А.Я. Физическая химия. Том 1. Общая и химическая термодинамика: учебник. М.: ИНФРА-М. 2017. 606 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=543133>].
- 3) Борщевский А.Я. Физическая химия. Том 2. Статистическая термодинамика: учебник. М.: Инфра-М. 2017. 383 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=543170>ю
- 4) Степановских Е.И. Физическая химия: теория и практика выполнения расчетных работ: в 2 ч. ч. 1 Экстенсивные свойства гомогенных систем: учебное пособие / Степановских Е.И., Виноградова Т.В., Брусницына Л.А. - 2-е изд., стер. М.: Флинта. 2017. 135 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=959353>.
- 5) Бажин Н.М. Начала физической химии: Учебное пособие / Н.М. Бажин, В.Н. Пармон. М.: НИЦ ИНФРА-М. 2015. 332 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=420417>.

### Дополнительная литература

- 1) Бокштейн, Б.С. Физическая химия: термодинамика и кинетика: учеб. пособие / Б.С. Бокштейн, М.И. Менделев, Ю.В. Похвиснев. Москва: МИСИС. 2012. 258 с. <https://e.lanbook.com/book/47443>.
- 2) Захарченко В.Н. Коллоидная химия. Учебник для вузов. 2-е издание, переработанное и дополненное. М: Высшая школа. 1989. 238 с. [http://www.studmed.ru/zaharchenko-vn-kolloidnaya-himiya\\_e5c7bf89249.html](http://www.studmed.ru/zaharchenko-vn-kolloidnaya-himiya_e5c7bf89249.html)

3) Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия. 1988. 464 с [http://www.studmed.ru/frolov-yug-kurs-kolloidnoy-himii-poverhnostnye-yavleniya-i-dispersnye-sistemy\\_826d735ece8.html](http://www.studmed.ru/frolov-yug-kurs-kolloidnoy-himii-poverhnostnye-yavleniya-i-dispersnye-sistemy_826d735ece8.html)

4) Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов. 2-е издание, переработанное и дополненное. Л.: Химия. 1984. 368 с. [http://www.studmed.ru/fridrihsberg-da-kurs-kolloidnoy-himiii\\_5cb10ebee55.html](http://www.studmed.ru/fridrihsberg-da-kurs-kolloidnoy-himiii_5cb10ebee55.html)

5) Зимон А.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов 4-е изд., испр. и доп. М.: Агар. 2003. 318 с. [http://www.studmed.ru/zimon-ad-fizicheskaya-himiya-uchebnik-dlya-vuzov\\_261fe4210a0.html](http://www.studmed.ru/zimon-ad-fizicheskaya-himiya-uchebnik-dlya-vuzov_261fe4210a0.html)

б) Романенко Е.С. Коллоидная химия: учебное пособие / Е.С. Романенко, Н.Н. Францева, Ю.А. Безгина, Е.В. Волосова. Ставрополь: Параграф. 2013. 52 с. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=514197>.

### **Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы:**

#### Библиотеки

Библиотека Горного университета	<a href="http://www.spmi.ru/node/891">www.spmi.ru/node/891</a>
Российская государственная библиотека	<a href="http://www.rsl.ru">www.rsl.ru</a>
Российская национальная библиотека	<a href="http://www.nlr.ru">www.nlr.ru</a>
Библиотека Академии наук	<a href="http://www.rasl.ru">www.rasl.ru</a>
Библиотека по естественным наукам РАН	<a href="http://www.benran.ru">www.benran.ru</a>
Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ)	<a href="http://www.viniti.ru">www.viniti.ru</a>
Государственная публичная научно-техническая библиотека	<a href="http://www.gpntb.ru">www.gpntb.ru</a>
Научная библиотека Санкт-Петербургского государственного университета	<a href="http://www.geology.spb.ru/library/">www.geology.spb.ru/library/</a>
Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU	<a href="http://elibrary.ru">elibrary.ru</a>

#### Специальные интернет-сайты

Информационная система «Единое окно доступа к образовательным ресурсам»	<a href="http://window.edu.ru/window/library?p_rubr=2.2.74.9">window.edu.ru/window/library?p_rubr=2.2.74.9</a>
---	--