

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Костромской государственный университет»

УТВЕРЖДАЮ

и. о. проректора по учебно-методической работе

Л. И. Тимонина

Подписано цифровой подписью:
Тимонина Любовь Ильинична

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
В МАГИСТРАТУРУ**

Направление подготовки 04.04.01 ХИМИЯ

Направленность ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Составитель:

д-р техн. наук, директор института
физико-математических и естественных наук
Сергей Александрович Кусманов

Кострома

2022

Пояснительная записка

Вступительное испытание проводится в соответствии с Правилами приема в КГУ, Регламентом проведения вступительных испытаний и Программой вступительного испытания. Данная программа предназначена для подготовки абитуриента к вступительному испытанию в магистратуру по направлению 04.03.01 Химия, направленность Физическая химия.

Программа содержит перечень тем для подготовки к вступительным испытаниям, описание формы вступительных испытаний и критерии оценки, образцы заданий вступительного испытания, список рекомендуемой литературы для подготовки.

Целью вступительных испытаний является определение готовности и возможности поступающего в магистратуру абитуриента освоить выбранную магистерскую программу.

Вступительный экзамен может проводиться как в очной, так и в дистанционной форме.

Продолжительность вступительного испытания (очно) – 120 минут.

Форма проведения вступительного испытания (очно) – письменная.

Продолжительность вступительного испытания (дистанционно) – 120 минут.

Форма проведения вступительного испытания (дистанционно) – письменная.

При проведении вступительных испытаний с использованием дистанционных технологий идентификация личности абитуриента осуществляется посредством анализа учетных данных пользователя (логина и пароля) и предъявления паспорта (иного документа, удостоверяющего личность) в развернутом виде (разворот с фотографией на уровне глаз). Процедура идентификации личности абитуриента сопровождается видеofиксацией с помощью онлайн-сервисов.

Критерии оценки

Экзаменационный билет содержит два теоретических вопроса и две расчетные задачи. Ответы на теоретические вопросы оцениваются максимально в 30 баллов каждый. Максимальный балл за задание абитуриент получает при владении информацией на уровне интегрированного знания, раскрытии теоретических, исторических, методологических, методических аспектов проблемы, изложении материала последовательно, грамотно используя терминологический аппарат науки. Каждая существенная ошибка снижает оценку на 5 баллов, каждая несущественная – на 1 балл. Существенные ошибки связаны с недостаточной глубиной и осознанностью ответа (например, неправильно указаны: основные признаки процесса, характерные свойства вещества, причинно-следственные связи, классификация явлений и т.д.). несущественные ошибки определяются неполнотой ответа (например, упущение какого-либо факта при описании процессе или вещества, неверно указан коэффициент в уравнении химической реакции).

Решение расчетных задач оценивается максимально в 20 баллов каждая при полном и правильном решении. При неполном решении задачи, но правильном выбранном способе решения, правильно указанных формулах для химических расчетов оценка снижается на 10 баллов, каждая существенная ошибка снижает оценку на 5 баллов, наличие несущественной ошибки снижает оценку на 1 балл.

Таким образом, ответ абитуриента оценивается членами экзаменационной комиссии, утвержденной приказом ректора КГУ по 100-балльной шкале. Минимальный балл – 50 баллов.

Содержание вступительного испытания

Основные понятия химической термодинамики. Система и окружающая среда, функция состояния. Гомогенные и гетерогенные системы. Открытые, закрытые и изолированные системы. Термическое равновесие системы. Параметры состояния и термодинамические свойства систем. Интенсивные и экстенсивные свойства. Термодинамические переменные. Температура. Термодинамический процесс, цикл.

Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния. Уравнения состояния для твердых тел.

Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия системы. Теплота и работы различного рода. Формулировки первого начала термодинамики, примеры использования в природе и химических процессах. Работа расширения идеального газа для различных процессов. Два частных случая применения первого закона термодинамики. Энтальпия.

Термохимия. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания, формула Коновалова. Теплоты образования. Приближенные методы расчета теплот образования и сгорания. Примеры использования закона Гесса: определение теплот растворения солей, ионных реакций, гидратации, диссоциации слабого электролита, фазовых переходов.

Теплоёмкость. Истинная и средняя, молярная и удельная, изобарная и изохорная теплоемкости системы. Их взаимосвязь. Зависимость теплоемкости от температуры. Теплоемкость газов и твердых тел. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа.

Второй закон термодинамики. Понятие обратимого и необратимого, равновесного, самопроизвольного и несамопроизвольного процессов. Формулировки второго начала термодинамики. Обоснование второго начала термодинамики. Цикл Карно. Теорема Карно – Клаузиуса. Принцип Каратеодори. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса. Изменение энтропии при различных процессах.

Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и их свойства. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Характеристические функции. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

Химический потенциал. Химический потенциал идеального и неидеального газов. Фугитивность. Различные методы вычисления фугитивности из опытных данных. Активность и коэффициент активности.

Химические равновесия. Понятие химического равновесия, признаки. Общее условие химического равновесия. Химическая переменная. Закон действующих масс, его термодинамический вывод. Константа химического равновесия. Выражения констант равновесия через парциальные давления, концентрации и молярные доли. Взаимосвязь этих величин. Уравнение изотермы химической реакции, его вывод. Изменение энергии Гиббса при химической реакции. Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов по известной константе равновесия. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнения изобары и изохоры реакции, их термодинамический вывод и анализ. Принцип смещения равновесия. Тепловая теорема Нернста. Следствия. Третье начало термодинамики. Постулат Планка. Расчеты абсолютной энтропии химических соединений. Уравнение Темкина – Шварцмана для расчета константы равновесия при заданной температуре, его вывод. Приведенные термодинамические потенциалы. Современные методы расчета равновесных составов.

Термодинамическая теория фазовых равновесий. Основные понятия и определения: фаза, компонент, степень свободы. Вывод условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса и его вывод. Диаграммы состояния.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Применение правила фаз Гиббса к однокомпонентным системам. Фазовые переходы первого и второго рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса и его применение к различным фазовым равновесиям. Давление насыщенного пара. Диаграммы состояния однокомпонентных систем: воды, серы и фосфора. Энантиотропные и монокотропные фазовые переходы.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Применение правила фаз Гиббса к двухкомпонентным системам. Равновесие кристаллическая фаза – жидкость в двухкомпонентных системах, диаграммы плавкости. Термический анализ. Правило рычага. Равновесие жидкость – жидкость в двухкомпонентных системах. Расслаивание в двухкомпонентных системах, диаграммы расслоения.

Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах. Применение правила фаз Гиббса к трехкомпонентным системам. Треугольник Гиббса – Розебума. Равновесие кристаллическая фаза – жидкость в трехкомпонентных системах, диаграммы растворимости в воде двух солей с одноименными ионами, диаграммы плавкости. Равновесие жидкость – жидкость в трехкомпонентных системах, диаграммы расслоения.

Общая характеристика растворов. Классификация растворов.

Различные способы выражения состава раствора. Взаимодействие между частицами в растворе, сольватация. Основные направления в развитии теории растворов.

Термодинамическая теория растворов. Условия образования растворов. Парциальные молярные величины и их определение. Уравнение Гиббса – Дюгема. Термодинамическая классификация растворов: идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы.

Равновесные свойства растворов. Зависимость равновесных свойств растворов от химического потенциала и других парциальных молярных величин. Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля. Температуры кипения и замерзания. Эбуллиоскопия и криоскопия. Осмотическое давление, уравнение Вант-Гоффа. Растворимость газов, закон Генри. Растворимость твердых веществ, уравнение Шредера. Распределение растворяемого вещества между двумя несмешивающимися растворителями, экстракция. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение по парциальным давлениям компонентов. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонентов в жидких и твердых растворах. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Термодинамика жидких летучих смесей. Закономерности общего давления пара летучих смесей, уравнение Дюгема – Маргулеса. Законы Коновалова. Диаграммы кипения двухкомпонентных жидких систем. Равновесные составы пара и жидкости, законы Вревского. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

Введение в электрохимию. Химический и электрохимический способы осуществления окислительно-восстановительных реакций. Электрохимическая цепь и ее компоненты. Определение теоретической электрохимии, ее разделы и связь с задачами прикладной электрохимии. Понятие электрохимического потенциала.

Равновесия в растворах электролитов. Становление и развитие теории растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Аррениус, И.А. Каблуков). Основные положения теории Аррениуса. Ионные равновесия в растворах электролитов. Недостатки классической теории электролитической диссоциации. Механизмы образования растворов электролитов. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион–дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион–ионного взаимодействия. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Электростатическая теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля. Основные допущения теории. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая – Хюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Потоки диффузии и миграции. Электрическая подвижность иона. Формула Нернста –

Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Эффективный коэффициент диффузии. Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Числа переноса и методы их определения. Физические основы теории Дебая – Гюккеля – Онзагера. Электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая – Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей. Особенности электропроводности неводных растворов. Электропроводность растворов, содержащих сольватированные электроны. Кондуктометрия.

Основы термодинамики гетерогенных электрохимических систем. Электрохимический потенциал. Поверхностный, внешний и внутренний потенциалы. Гальвани-потенциал. Вольта-потенциал. Электрохимическое равновесие на границе раздела фаз. Равновесие в электрохимической цепи. Электродвижущая сила (ЭДС) и ее связь со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Стандартный электродный потенциал. Реальный потенциал. Стандартный водородный электрод. Классификация электродов. Классификация электрохимических цепей. Химические и концентрационные цепи. Цепи с переносом и без переноса. Метод ЭДС при определении коэффициентов активности, чисел переноса, произведений растворимости и констант равновесия ионных реакций. Потенциометрия. Мембранные равновесия. Потенциал Доннана. Мембранный потенциал. Ионоселективные электроды.

Двойной электрический слой и явления адсорбции на межфазных границах. Образование двойного электрического слоя. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления. Основное уравнение электрокапиллярности. Уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Потенциалы нулевого заряда и механизм возникновения ЭДС электрохимической цепи. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя.

Основные понятия химической кинетики. Скорость реакций в закрытых и открытых системах. Факторы, влияющие на скорость реакции. Методы измерения скорости реакции. Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Молекулярность и порядок реакции. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Принцип независимости протекания реакций.

Формальная кинетика элементарных и формально простых гомогенных реакций. Кинетика необратимых реакций первого второго и n-го порядков в закрытых системах. Период полураспада. Методы определения порядка реакции и константы скорости реакции для элементарных и формально простых реакций в закрытых системах. Кинетика необратимых реакций в открытых системах для процессов идеального вытеснения и идеального смешения. Зависимость скорости реакции от температуры. Определение энергии активации. Неизотермическая кинетика. Определение

кинетических параметров.

Формальная кинетика сложных реакций. Особенности кинетики сложных реакций. Кинетика обратимых, параллельных и последовательных реакций в закрытых системах. Кинетика сложных реакций в открытых системах. Кинетика сопряженных и автокаталитических реакций. Стационарное и квазистационарное протекание реакции.

Теоретические представления химической кинетики. Элементарный химический акт. Теория активных столкновений. Уравнение Траутца – Льюиса. Стерический множитель. Применение теории активных соударений к бимолекулярным реакциям. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Путь реакции. Свойства активированного комплекса. Основное уравнение теории активированного комплекса и его вывод. Статистический расчет константы скорости. Основные допущения теории активированного комплекса и область его применимости. Трансмиссионный коэффициент. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Соотношения между опытной и истинной энергией активации. Кинетические особенности мономолекулярных реакций. Применение теории столкновений. Схема Линдемана.

Кинетика реакций в растворах, цепных и фотохимических реакций. Реакции в растворах. «Клеточный эффект». Роль явлений сольватации в химической кинетике. Уравнение Бренстеда – Бьеррума. Влияние растворителя на скорость химической реакции. Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций. Применение метода стационарных концентраций для составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций на примере образования галогеноводорода. Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Цепной и тепловой взрывы. Основные законы фотохимии. Элементарный акт фотохимической реакции. Кинетика фотохимических реакций.

Кинетика гетерогенных процессов. Кинетика гетерогенных процессов при нестационарной диффузии и при стационарной конвективной диффузии. Особенности кинетики топохимических реакций.

Кинетика электрохимических реакций. Скорость электрохимической реакции. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Поляризация электрода и ток обмена. Диффузионная кинетика электродных процессов: три основных уравнения, вывод уравнения поляризационной кривой. Полярография: сущность метода, вывод уравнения полярографической волны. Уравнение Ильковича. Основы теории замедленного разряда: вывод основного уравнения Батлера - Фольмера и его анализ. Уравнение Тафеля. Теория замедленного разряда: влияние двойного электрического слоя на скорость электровосстановления ионов H_3O^+ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Электролиз. Напряжение разложения. Электрохимическая теория коррозии: стационарный потенциал и

ток саморастворения металла. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока. Термодинамические и кинетические аспекты их работы. Причины саморазряда.

Определение катализа. Общие принципы катализа. Свойства катализаторов. Понятие ингибитора, промотора. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Каталитическая активность и селективность. Особенности кинетики каталитических процессов. Энергия активации каталитических реакций. Взаимодействие реагентов с катализатором и принципы каталитического действия.

Гомогенный катализ. Кислотно-основный катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Окислительно-восстановительный катализ на примере реакции разложения пероксида водорода и гомогенного гидрирования. Ферментативный катализ: ферменты, механизм. Кинетика ферментативного катализа. Катализ комплексными соединениями переходных металлов. Лиганды. Кинетика металлокомплексного катализа. Автокатализ. Механизм автокаталитических реакций. Периодические каталитические реакции.

Гетерогенный катализ. Особенности гетерогенных катализаторов. Механизм гетерогенно-каталитических реакций на примере кислотно-основного, окислительно-восстановительного катализа и катализа на поверхности металлов. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций на равнодоступной поверхности. Макрокинетика гетерогенного катализа. Области протекания гетерогенно-каталитических реакций. Теории гетерогенного катализа: мультиплетная, активных ансамблей, электронная.

Пример экзаменационного билета

1. Термодинамическая теория фазовых равновесий. Правило фаз Гиббса. Диаграммы состояния. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Давление насыщенного пара.
2. Катализ. Особенности кинетики каталитических процессов. Взаимодействие реагентов с катализатором и принципы каталитического действия.
3. Бензол массой 120г испаряется при температуре кипения ($80,2^{\circ}\text{C}$) и давлении 745мм рт.ст. Определите работу, произведенную парами бензола, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии, если теплота испарения бензола равна 395,2Дж/г.
4. Газ подземной газификации имеет примерно следующий состав (объемные доли, %) CO - 12,0%; H_2 - 14,0%; N_2 - 62,2%; CO_2 - 10,0%; CH_4 - 1,8%. Определите среднюю объемную теплоёмкость газа при температуре 0°C , если средние теплоёмкости газов, составляющих смесь при 0°C , соответственно равны ($\text{кДж/м}^3\cdot\text{К}$): 1,270; 1,295; 1,265; 1,688; 1,487.

Литература для подготовки к экзамену

1. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа: Учеб. пособие студ. хим. фак. ун-тов; Под ред. В. В. Лунина. – М.: Академия, 2003. – 256 с.
2. Байрамов В. М. Основы электрохимии: Учеб. пособие; Под ред. Лунина В.В. – М.: Академия, 2005. – 235 с.
3. Байрамов В. М. Химическая кинетика и катализ: Примеры и задачи с решениями: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Академия, 2003. – 320 с.
4. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 336 с.
5. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
6. Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика: Учеб. для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Химия, 2000. – 568 с.
7. Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Физическая химия: Учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, 2000. – 320 с.
8. Ипполитов Е. Г., Артемов А. В., Батраков В. В. Физическая химия: Учебник для студ. высш. учеб. заведений; Под ред. Е. Г. Ипполитова. – М.: Академия, 2005. – 444 с.
9. Кольцова Э. М., Третьяков Ю. Д., Гордеев Л. С., Вертегел А. А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. – М.: Химия, 2001. – 408 с.
1. Кудряшева Н. С., Бондарева Л. Г. Физическая химия: учебник для бакалавров. – М.: Издательство Юрайт, 2012. – 340 с.
10. Михайлов В. А., Сорокина О. В., Савинкина. Химическое равновесие. – М.: БИНОМ. ЛЗ, 2010. – 197 с.
11. Пригожин И. Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001. – 160 с.
12. Пригожин И. Р., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 533 с.
13. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2006. – 415 с.
14. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия: Учеб. для студ. высш. учеб. заведений по хим. спец.; Под ред. А. Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 2003. – 527 с.
15. Эткинс П. Физическая химия: в 3 ч. Ч.1: Равновесная термодинамика. – М.: Мир, 2007. – 494 с.