

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

УТВЕРЖДАЮ
Зам. директора по научной работе
В. С. Куров



ПРОГРАММА

**вступительного испытания
по специальной дисциплине**

**для поступающих на обучение по программам подготовки
научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре**

**научная специальность
1.4.4. Физическая химия**

Санкт-Петербург

2022

Химическая термодинамика

Первое начало термодинамики и его приложение к химическим процессам. Закон сохранения и превращения энергии. Внутренняя энергия, энтальпия, теплота и работа. Взаимодействие теплоты, работы и изменения внутренней энергии. Изменения энтальпии и внутренней энергии в процессах в идеальном газе. Связь тепловых эффектов при постоянном объеме и при постоянном давлении. Закона Гесса. Стандартные состояния вещества. Вычисление тепловых эффектов. Теплоемкость и ее зависимость от температуры. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа. Калориметрия.

Второе начало термодинамики. Термодинамические функции. Термодинамическая обратимость и необратимость процессов. Работа и теплота обратимого процесса. Энтропия. Математические выражения второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Изменение энтропии в различных процессах. Термодинамические свойства газов и газовых смесей. Постулат Планка. Расчет абсолютной энтропии вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях. Расчет изменения энтропии химических реакций по справочным данным при различных температурах. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Расчеты энергии Гиббса и Гельмгольца по справочным величинам. Применение термодинамических функций как критериев равновесия и направления самопроизвольных процессов. Уравнения максимальной работы Гиббса-Гельмгольца.

Статистическое истолкование второго начала термодинамики. Понятие о термодинамической вероятности состояния системы. Статистическая формулировка второго начала термодинамики. Уравнение Больцмана.

Химическое равновесие

Термодинамический расчет реакционных систем. Химический потенциал и общие условия равновесия систем. Химический потенциал для идеального газа, идеального раствора, предельно разбавленного раствора и для реальных систем. Уравнение изотермы реакции. Константа равновесия. Уравнение изобары и изохоры. Расчет равновесного состава реакционной смеси. Влияние внешних условий на равновесие. Принцип Ле-Шателье. Выбор оптимальных условий для проведения реакции. Вычисление константы равновесия при различных температурах по уравнению изобары реакции, по приведенным энергиям Гиббса и по методу Темкина и Шварцмана.

Фазовые равновесия и свойства растворов

Основные понятия: фаза, составляющее вещество и компонент системы, термодинамические степени свободы. Правило фаз Гиббса. Условия равновесия фаз. Фазовые переходы. Диаграмма состояния конденсированных.

и неконденсированных систем. Принципы анализа диаграмм состояния. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса, его использование для расчета фазовых равновесий в однокомпонентных системах. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Диаграмма состояния воды. Диаграмма состояния CO_2 .

Закон Рауля для идеальных и предельно разбавленных растворов. Растворимость газов, закон Генри. Температуры замерзания и кипения растворов, криоскопия и эбулиоскопия. Определение молярной массы органических веществ методами криоскопии и эбулиоскопии.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем жидкость – пар с полной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе. Идеальные системы. Первый закон Коновалова. 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. Экстракция, закон распределения Нернста. Диаграммы систем жидкость – пар с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с полной взаимной нерастворимостью компонентов в твердой фазе. Построение диаграмм. 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.

Электрохимические равновесия

Равновесия в растворах электролитов. Образование растворов электролитов. Сольватация и ассоциация. Теория гидратации. Сильные и слабые электролиты. Теория электролитической диссоциации. Константа и степень электролитической диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Зависимость степени диссоциации от концентрации, температуры, природы растворителя. Термохимические эффекты в растворах электролитов. Электролитическая диссоциация воды. Недостатки теории электролитической диссоциации. Теория межмолекулярного взаимодействия. Понятие активности и коэффициента активности. Ионная сила раствора. Термодинамические основы теории межмолекулярного взаимодействия. Теория Дебая-Гюккеля. Модель раствора электролита по Дебаю-Хюккелю. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия и коэффициентов активности. Уравнения, связывающие коэффициент активности с ионной силой растворов. Ион-ионное взаимодействие в концентрированных растворах, ассоциация ионов.

Электрическая проводимость электролитов. Основные механизмы переноса тока в растворах, расплавах и твердых электролитах. Удельная, эквивалентная и молярная электрическая проводимость. Зависимость электрической проводимости слабых и сильных электролитов от концентрации и температуры. Подвижность ионов, их зависимость от температуры, природы ионов и вязкости растворителя. Числа переноса и методы их определения. Методы экспериментального измерения электрической проводимости электролитов. Кондуктометрия.

Термодинамика ЭДС. Равновесные электродные потенциалы. Термодинамическое выражение для равновесного электродного потенциала. Электроды электрохимических систем и их классификация. Электрохимические системы: физические, концентрационные, химические. Потенциометрия. Расчет термодинамических величин на основе измеренных обратимых ЭДС. Механизм образования ЭДС и природа электродного потенциала. Скачки потенциала в электрохимических системах. Выражение ЭДС и электродного потенциала через алгебраическую сумму гальвани- и вольта-потенциалов. Электрокапиллярные явления. Теории и строение двойного электрического слоя на границе раздела электрод-электролит.

Химическая кинетика и катализ

Формальная кинетика простых реакций. Теории химической кинетики. Кинетическая классификация химических реакций. Понятие о скорости химической реакции, механизме реакции. Формальная и молекулярная кинетика. Методы экспериментального изучения кинетики химических реакций. Константа скорости. Порядок и молекулярность реакции. Кинетически необратимые реакции первого, второго, третьего и нулевого порядков. Период полураспада. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.

Кинетика гомогенных реакций. Особенности явления катализа и свойства катализаторов (катализ и химическое равновесие, активность, селективность катализаторов). Влияние катализаторов на кинетические параметры реакций. Гомогенный катализ. Классификация гомогенно-каталитических реакций. Роль образования промежуточных соединений. Уравнение кинетики гомогенно-каталитических реакций.

Кинетика гетерогенных реакций. Особенности гетерогенно-каталитических процессов. Законы Фика. Роль хемосорбции в каталитическом акте. Природа активных центров и поверхностных промежуточных соединений.