

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии наук
(ИМЕТ УрО РАН)

ПРОГРАММА ПОДГОТОВКИ
НАУЧНО ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ В АСПИРАНТУРЕ

УТВЕРЖДАЮ:
Директор ИМЕТ УрО РАН,
Д.Т.Н.

Е.Н. Селиванов




» _____ 2015 г.

ПРОГРАММА
вступительного экзамена в аспирантуру по направлению подготовки
04.06.01 – **ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**
по специальной дисциплине
«Физическая химия»

Екатеринбург
2015

Составитель программы:

зав. лаб., чл. корр. РАН


Э.А. Пастухов
(подпись)

Программа одобрена на заседании Ученого совета Института


Протокол № 7 от 26.06 2014 г.

Председатель Ученого совета, д.т.н.



Е.Н. Селиванов
(подпись)

Согласовано:

Зам. директора по научным вопросам, к.х.н.


В.Л. Лисин
(подпись)

Ученый секретарь, к.х.н.


В.И. Пономарев
(подпись)

Зав. аспирантурой, к.х.н.


Г.А. Кожина
(подпись)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Первый закон термодинамики и его применение к расчету тепловых эффектов

Предварительные сведения и определения термодинамического метода. Система, состояние системы и параметры ее состояния. Экстенсивные и интенсивные свойства системы, изменение свойств системы. Трактовка понятий "работа" и "теплота" как характеристик процесса. Первый закон термодинамики. Формулировка и уравнения первого закона термодинамики для круговых и некруговых процессов. Частные случаи первого закона термодинамики.

Тепловые эффекты Q_p и Q_v . Определение тепловых эффектов и их связь с изменением внутренней энергии и энтальпии системы. Закон Гесса и его применение.

Теплоемкость и зависимость ее от температуры. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры в дифференциальной и интегральной формах. Связь между Q_p и Q_v .

2. Второй закон термодинамики и его применение к определению направленности процессов и условий равновесия

Второй закон термодинамики и границы его применимости. Направленность макроскопических процессов. Обратимые и необратимые процессы. Статистический характер второго закона термодинамики. Термодинамическая вероятность и энтропия. Связь изменения энтропии с теплотой процесса. Определение направления процессов и условий равновесия по изменению энтропии в адиабатических условиях. Зависимость энтропии от объема, давления и температуры системы. Изменение энтропии при фазовых переходах чистых веществ и в химических реакциях.

Характеристические функции. Энергия Гельмгольца (F) и энергия Гиббса (G). Определение направления процессов и условий равновесия по изменению энергии Гиббса или энергии Гельмгольца. Связь ΔF и ΔG с работой обратимого процесса. Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления. Фугитивность.

3. Химическое равновесие

Химическое сродство. Стандартные состояния вещества. Изменение энергии Гиббса при переходе веществ из стандартного состояния в произвольно заданное. Активность вещества. Изменение стандартной энергии Гиббса в химической реакции. Связь между стандартным и нестандартным изменением энергии Гиббса. Уравнение изотермы реакции и определение направления реакции в заданных условиях.

Константа равновесия реакции. Способы выражения констант равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры (уравнение изобары химической реакции). Расчет константы равновесия химической

реакции при различных температурах по уравнению Темкина-Шварцмана и приближенным формулам. Принцип смещения равновесия при внешнем воздействии на систему.

4. Третий закон термодинамики и расчет абсолютных значений энтропии

Третий закон термодинамики. Формулировка третьего закона. Теплоемкость и энтропия при абсолютном нуле температуры. Вычисление абсолютного значения энтропии по теплоемкостям веществ и теплотам их фазовых превращений.

5. Термодинамическая теория растворов

Растворы. Определение. Способы выражения состава раствора. Парциальные свойства компонентов раствора и методы их определения. Основное уравнение для парциальных свойств.

Теплоты растворения: дифференциальная и интегральная. Знаки теплот смешения и соотношение энергий одноименных и разноименных связей. Связь теплот растворения с теплотами агрегатных превращений и сольватации. Изменение энергии Гиббса при образовании раствора.

Реальные растворы. Химический потенциал, активность и коэффициент активности компонента раствора. Способы выбора стандартного состояния компонента раствора. Пересчет активности и коэффициента активности компонента раствора с одного стандартного состояния на другое.

Идеальные растворы. Закон Рауля. Парциально-мольные свойства компонентов в идеальных растворах. Изменение парциально-мольной энтропии и химического потенциала при переходе компонента в идеальный раствор. Активность компонента в идеальном растворе.

Бесконечно разбавленные растворы. Законы Рауля и Генри. Активность растворителя и растворенного вещества в бинарном растворе.

Нулевое приближение теории регулярных растворов.

Экспериментальные методы определения активности компонентов раствора. Зависимость коэффициентов активности от состава раствора. Параметры взаимодействия при различных способах выражения состава.

6. Гетерофазные равновесия

Общая характеристика гетерофазных равновесий. Определение фазы, числа компонентов и числа степеней свободы термодинамической системы. Вывод правила фаз и частные случаи его применения. Принцип расчета равновесного состава гетерогенных систем с несколькими химическими равновесиями.

Фазовые превращения индивидуальных веществ. Зависимость температуры фазового перехода от давления. Зависимость давления насыщенного пара над конденсированным веществом от температуры и кривизны поверхности конденсированной фазы.

Фазовые превращения с участием растворов. Связь между температурой начала кристаллизации растворителя из жидкого раствора и активностью растворителя.

Температура начала кристаллизации растворителя из идеальных растворов. Равновесие твердого и жидкого идеальных растворов.

Кристаллизация растворителя из бесконечно разбавленного раствора. Криоскопия. Определение молярной массы растворенного вещества и степени его диссоциации.

Равновесие раствора с насыщенным паром. Состав равновесной газовой фазы.

Распределение вещества между двумя фазами. Константа и коэффициент распределения. Их зависимость от параметров состояния и концентрации раствора.

Диаграммы состояния одно- и двухкомпонентных систем. Системы с эвтектикой, с ограниченной и полной растворимостью компонентов, с химическими соединениями. Порядок кристаллизации. Правило рычага. Построение диаграмм состояния двухкомпонентных систем.

Трехкомпонентные системы. Треугольник составов. Диаграмма состояния систем с одной тройной эвтектикой. Порядок кристаллизации.

7. Физико-химические свойства жидкостей

Близость жидкого и твердого состояний вблизи температуры плавления и различия между ними. Характер теплового движения частиц в жидкости. Результаты дифракционных и других физических методов исследования одноатомных и полиатомных жидкостей. Ближний порядок частиц в жидкости. Основные модели жидкого состояния. Особенности строения жидких металлов и их свойства: поверхностное натяжение, вязкость, коэффициент диффузии. Зависимость вязкости и коэффициента диффузии от температуры. Проявления неравновесности структуры и термовременная обработка жидких металлов.

8. Основы физической химии поверхностных явлений

Энергетические различия молекул в поверхностном слое и в объеме. Удельная поверхностная энергия. Поверхностное и межфазное натяжение. Поверхностное натяжение растворов, поверхностно-активные вещества.

Смачивание твердых тел жидкостями, угол смачивания, растекание. Работа когезии и адгезии фаз. Давление насыщенного пара над дисперсной частицей жидкости.

Адсорбция. Адсорбционное уравнение Гиббса и его применение к бинарным растворам. Зависимость адсорбции компонентов раствора от концентрации.

9. Кинетика гомогенных химических реакций

Скорость гомогенной химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Динамическая природа химического равновесия. Порядок и молекулярность реакции. Изменение концентрации реагирующих веществ со временем для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков. Период полупревращения. Методы определения порядка химической реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры. Теория активных столкновений. Энергия активации. Вероятностный (стерический) фактор. Экспериментальное определение энергии активации.

Особенности мономолекулярных реакций, реакций в растворах.

Реакции с участием свободных атомов и радикалов. Цепные реакции. Фотохимические реакции. Гомогенный катализ. Автокатализ.

Основы теории переходного состояния. Поверхность потенциальной энергии и активный комплекс. Принципы расчета скорости реакции. Энергия и энтропия активации.

10. Кинетика гетерогенных процессов

Скорость гетерогенной химической реакции. Этапы процесса: доставка реагирующих веществ к месту реакции, адсорбционно-химический акт, отвод продуктов реакции. Режим гетерогенного процесса.

Особенности диффузии в твердых, жидких и газообразных средах. Молекулярная и конвективная диффузия. Критерий Пекле и его применение. Особенности диффузионного режима: влияние температуры и интенсивности перемешивания среды на скорость реакции. Порядок реакции.

Адсорбционно-химический акт. Адсорбция физическая и химическая. Их изменение с температурой. Теплота адсорбции. Адсорбция на однородных поверхностях. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Кинетические особенности реакций в адсорбционном слое. Неоднородность поверхности твердых тел. Модель равномерно неоднородной поверхности, логарифмическая изотерма адсорбции Темкина. Гетерогенный катализ.

Основы теории зарождения новой фазы. Гомофазные и гетерофазные флуктуации. Изменение энергии Гиббса в процессе роста гетерофазной флуктуации. Критический размер зародышей новой фазы. Особенности возникновения зародышей на готовых поверхностях. Роль смачивания и ориентационно-размерного соответствия фаз. Скорость возникновения зародышей новой фазы. Роль диффузии. Факторы, определяющие размер зерна образующейся твердой фазы.

11. Основы электрохимии

Протекание окислительно-восстановительной реакции электрохимическим путем. Закон Фарадея и причины отклонения от него. Выход по току.

Применение гальванических элементов в пирометаллургии. Термодинамика гальванических элементов. Равновесный электродный

потенциал и его зависимость от концентрации реагентов. Кинетика электродных процессов. Плотность тока и скорость электродного процесса. Электродное перенапряжение. Диффузионный режим электродного процесса. Предельный ток диффузии. Режим замедленного разряда. Ток обмена. Основы кинетического анализа реакций между металлом и электролитом.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 2001. 688 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов – М. : Высшая школа, 2009 (Великие Луки). — 527 с. – Библиогр.: с. 511-515.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003. 528 с.
4. А.И.Сотников, А.Н.Ватолин. Элементы физической химии металлургических процессов/ Учебное пособие. Екатеринбург, ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. 124 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя; А.М. Пономаревой. М.: ТИД «Аз-book», 2009. 239 с.

Дополнительная

1. Физическая химия. Книга 1. Строение вещества. Термодинамика/ М.: Высшая школа. 2001. 512 с.
2. Физическая химия. Книга 1. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ/ М.: Высшая школа. 2001. 320 с.
3. Жукова Л.А. Строение металлических жидкостей/ Учебное пособие. Екатеринбург: Изд. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 64 с.