

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

**ПРОГРАММА**  
**вступительных испытаний**  
**для поступающих в аспирантуру**

Направление подготовки  
**04.06.01 Химические науки**

Специальность  
**02.00.04 Физическая химия**

Нальчик, 2017 г.

### **1.1. Введение.**

Предмет и задачи физической химии. Основные этапы развития физической химии как современной теоретической основы химии, ее основные разделы и методы исследования.

### **1.2. Основы химической термодинамики.**

Первое начало термодинамики. Закон сохранения и превращения энергии. Внутренняя энергия, энтальпия, теплота и работа. Функции состояния и функции процесса. Формулировки и аналитические выражения первого начала термодинамики. Взаимосвязь теплоты, работы и изменения внутренней энергии в процессах. Расчет работы, измерение энтальпии и внутренней энергии в различных процессах идеального газа (изотермический, изобарический, изохорический). Вывод уравнений. Приложение первого начала термодинамики. Тепловые эффекты процессов при постоянных объеме и давления. Закон Гесса и его термодинамическое обоснование. Расчеты тепловых эффектов процессов на основе закона Гесса. Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры.

Равновесные (неравновесные) и обратимые (необратимые) процессы. Максимальная работа процесса.

Формулировки второго закона термодинамики. Энтропия. Методы расчета изменения энтропии. Постулат Планка. Абсолютные энтропии. Статистическая природа второго закона термодинамики. Формула Больцмана. Вариант Каратеодори обоснования второго закона термодинамики.

### **1.3. Математический аппарат термодинамики.**

Термодинамические функции:  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ .

1. Уравнение Гиббса - Гельмгольца.

2. Термодинамические потенциалы.

Характеристические функции. Условия равновесия и критерии самопроизвольности процессов при  $T$ ,  $S = \text{const}$ . Уравнения Максвелла. Калорические коэффициенты и их вычисления. Характеристические функции и изобарный потенциал идеального газа.

1. Химический потенциал, химическая переменная и полные потенциалы.

2. Химический потенциал газов.

### **1.4. Термодинамика растворов.**

Общие определения. Идеальные и неидеальные растворы. Физические свойства идеальных и неидеальных растворов. Метод активности. Стандартные состояния функции смешения. Термодинамическая классификация растворов. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса - Дюгана. Равновесие жидкость - пар. Законы Гиббса - Коновалова. Термодинамическое описание равновесия в растворах электролитов. Теория межмолекулярного взаимодействия растворов электролитов Дебая - Хюккеля.

### **1.5. Фазовые равновесия.**

Уравнения Клайперона - Клаузиуса. Правило фаз Гиббса. Фазовые равновесия в однокомпонентных, двухкомпонентных и более сложных системах и их анализ на основе уравнения Клайперона - Клаузиуса и правила фаз Гиббса. Фазовые переходы второго рода. Уравнение Эренфеста.

Закон действующих масс, его термодинамический вывод. Уравнение изотермы Вант - Гоффа. Влияние температуры на химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье-Брауна. Уравнения изобары и изохоры химических реакции. Формулы различных приближений, связь с методами определения зависимости от температуры энергии Гиббса (изобарного потенциала) химических реакции. Применение третьего закона термодинамики для расчета химических равновесия. Тепловая теорема Нернста к химическим превращениям. Приближенные методы расчета химических равновесия.

### **1.7. Адсорбция и термодинамика поверхностных явлений.**

Общие сведения. Уравнение Генри и Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ. Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами. Адсорбция из растворов. Адсорбционная формула Гиббса. Термодинамика адсорбционного процесса. Работа, теплота и энтропия адсорбции. Поверхностно активные и инактивные вещества. Правило Траубе.

### **1.8. Элементы статической термодинамики.**

Предмет и задачи статической термодинамики. Основные положения статической термодинамики. Энтропия и неупорядоченность состояния системы. Макро - и микросостояние системы. Термодинамическая вероятность и энтропия. Уравнение Больцмана и его вывод. Определение постоянной Больцмана.

Статистические распределения. Законы распределения Максвелла, Больцмана и Максвелла - Больцмана. Основы статистики Гиббса и квантовых статистик Бозе - Эйнштейна и Ферми - Дирака. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы.

Связь между суммой состояний и термодинамическими функциями ( $U, S, O, F, H$ ). Вывод уравнений. Вычисления сумм состояний и энтропии для отдельных форм движения молекул: поступательной, электронной вращательной, колебательной и др.

### **1.09 Элементы термодинамики необратимых процессов.**

Источник энтропии и функция диссипации энергии. Линейные кинетические законы. Соотношения взаимности Онзагера. Термодиффузия.

## **1.10. Молекулярная кинетика и катализ.**

### **1.10.1. Молекулярная кинетика**

Основные направления в развитии теории элементарных химических реакций. Элементарный химический акт. Переходное состояние. Теория активных столкновений. Теория абсолютных скоростей реакций. Поверхность потенциальной энергии элементарного химического акта. Расчет скоростей элементарных реакций по заданной энергии активации. Выражение константы скорости реакции через термодинамические функции , реагентов и активированного комплекса. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса по теории переходного состояния. Переходное состояние в теории молекулярных орбиталей. Теория молекулярных реакций. Теория Линдемана. Теория Хиншельвуда, Слетера. Теория Раиса, Райспергера, Касселя, Маркуса (РРКМ). Теория переходного состояния в применении к мономолекулярным реакциям.

Теория тримолекулярных реакции. Влияние среды на константу скорости реакции. Солевые эффекты. Уравнение Бренстеда - Бьеррума. Кинетика разноцветных цепей и взрывов Семенова-Хиншельвуда. Нижний предел воспламенения. Скорость химического превращения при давлениях не превышающих нижнего предела воспламенения. Верхний предел воспламенения и его. связь с нижним пределом. Уравнение Н.С.Акулова.

### **1.10.2 Катализ.**

Общие закономерности катализа.

Теория Шпитальского гомогенно каталитических реакции. Кислотноосновной катализ. Функции кислотности. Металлокомплексный катализ.

Особенности гетерогенных каталитических процессов. Роль адсорбции в гетерогенном катализе. Кинетика и энергия активации гетерогеннокаталитических процессов на равнодоступной поверхности и на пористых каталитического акта.

## **1.11. Электрохимия.**

### **1.11.1. Равновесная электрохимия.**

Скачки потенциалов и ЭДС в электрохимических системах. Теория возникновения скачка потенциала на границе металл -раствор. Электрохимический потенциал. Строение двойного электрического слоя на границе металл - раствор.

Термодинамика обратимых электрохимических систем. Типы электродов и электрохимических цепей.

### **1.11.2. Динамическая электрохимия**

Скорость электрохимических реакции. Токи обмена. Электродная поляризация. Поляризационные явления в химических источниках тока. Температурно-кинетический метод определения их природы при электрохимических процессах. Напряжение разложения. Диффузионное, электрохимическое и др. виды перенапряжения. Перенапряжение при электролитическом получении водорода. Электрохимическая коррозия и пассивность металлов. Методы защиты металлов от коррозии.

#### **Основная литература**

1. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.Л. Физическая химия. М.: Изд-во «Лань», 2012. – 464 с.
2. Касаткина И.В., Прохорова Т.М., Федоренко Е.В. Физическая химия. М.: НД РИОР, 2012 – 251 с.
3. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Изд-во «Интеллект» – 2008, 124 с.

#### **Дополнительная литература**

1. Герасимов Я. И. Курс физической химии В 2-х т. М.: Химия, 1970.1973 - 1215 с.
2. Полтерак О.М. Термодинамика в физической химии. - М.: Высшая школа, 1991.-319 с.
3. Глазов В.М. Основы физической химии. - М.: Вышш. шк., 1981-458 с.
4. Физическая химия В 2 т. – М.,: Вышш. шк., 1995-831с.
5. Кузнецова Е.М. и др. Физическая химия в вопросах и ответах. - М: Изд-во Моск. ун-та, 1981. - 264 с.
6. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. - М.: Вышш. шк., 1991 - 527 с.

#### **Периодические издания**

1. Журнал физической химии
2. Журнал неорганической химии
3. Журнал «Неорганические материалы»
4. Научно-технический журнал <http://www.ofmg.ru>

#### **Интернет-ресурсы**

1. Wikipedia – свободная энциклопедия <http://ru.wikipedia.org>
2. Информационно-поисковые и справочные системы Интернет

### **ВОПРОСЫ К ВСТУПИТЕЛЬНОМУ ЭКЗАМЕНУ В АСПИРАНТУРУ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 02.00.04 – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

1. Основные понятия и определения химической термодинамики.
2. Формулировки и аналитические выражения первого закона термодинамики.
3. Расчет изменения внутренней энергии и энтальпии в различных процессах (Т, V, P-const).
4. Приложение первого закона термодинамики. Закон Гесса и его термодинамическое обоснование. Расчет тепловых эффектов.
5. Теплоемкость. Теории теплоемкости. Зависимость теплоемкости от температуры.

6. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгоффа.
7. Формулировки второго закона термодинамики. Вариант Карно-Клаузиуса обоснования второго закона термодинамики.
8. Энтропия. Методы расчета изменения энтропии при различных процессах. Постулат Планка и абсолютные энтропии.
9. Статистическая природа второго закона термодинамики. Формула Больцмана.
10. Вариант Каратеодори обоснования второго закона термодинамики.
11. Аналитические выражения первого закона термодинамики для идеальных и реальных систем. Калорические коэффициенты и их вычисления.
12. Термодинамические потенциалы. Характеристические функции.
13. Уравнения изохоры и изобары химических реакций Вант-Гоффа.
14. Уравнение Гиббса - Гельмгольца.
15. Химический потенциал и химическая переменная и полные потенциала. Химические потенциалы газов.
16. Идеальные и неидеальные растворы и их физические свойства.
17. Метод активности в термодинамике растворов. Выбор стандартных состояний. Виды коэффициентов активности.
18. Парциальные молярные величины и их роль в термодинамике растворов.
19. Уравнение Гиббса-Дюгена, вывод и применение в термодинамике растворов.
20. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитах.
21. Теория межмолекулярного взаимодействия растворов электролитов Дебая - Хюккеля.
22. Равновесие жидкость - пар. Законы Гиббса - Коновалова.
23. Фазовые переходы первого ряда. Уравнение Клайперона-Клаузиуса. Фазовые переходы второго ряда. Уравнения Эренфеста.
24. Уравнение изотермы химических реакции Вант-Гоффа.
25. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах и их анализ на основе уравнения Клайперона-Клаузиуса и правила Гиббса.
26. Гетерогенные равновесия. Правила фаз Гиббса и его вывод.
27. Закон действующих масс и его термодинамический вывод.
28. Влияние внешних факторов на химическое равновесие. Принцип Ле- Шателье-Брауна. Формулы различных приближений вычисления зависимости энергии Гиббса от температуры.
29. Применение третьего закона термодинамики к химическим превращениям. Приближенные методы расчета химических равновесий.
30. Основные понятия адсорбционных процессов. Уравнение адсорбции Генри и Ленгмюра.
31. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ.
32. Адсорбция из растворов. Адсорбционная формула Гиббса.
33. Термодинамика адсорбционного процесса. Работа, теплота и энтропия адсорбции.
34. Поверхностно активные и инактивные вещества. Правило Траубе.
35. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы.
36. Законы распределения Максвелла, Больцмана и Максвелла-Больцмана.
37. Основы статистики Гиббса и квантовых статистик Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака.
38. Вычисления сумм состояний и энтропии для отдельных форм движения молекул (поступательной, электронной, вращательной, колебательной и др.)
39. Линейные кинетические законы в термодинамике необратимых процессов. Соотношения взаимности Онзагера. Термодиффузия.
40. Теория активных столкновений кинетики химических реакции.
41. Теория абсолютных скоростей химических реакции, ее термодинамический аспект.
42. Теория мономолекулярных реакций (Линдемана, Слетера, Хиншельвуда и РПКМ-Райса, Райспергера, Касселя, Маркуса)
43. Теория тримолекулярных реакций.

44. Теория переходного состояния в применении к молекулярным реакциям.
45. Влияние среды на константу скорости реакции. Уравнение Бренстеда - Бьеррума.
46. Термодинамическая летучесть реального газа и методы расчета этой величины.
47. Основные понятия и определения теории цепных реакций.
48. Теория разветвленных цепей и взрывов Семенова-Хиншельвуда. Уравнение Н.С. Акулова.
49. Кинетика разветвленных цепных реакций.
50. Теория Шпитальского гомогенно- каталитических реакций.
51. Кислотно-основной катализ. Функции кислотности.
52. Металлокомплексный катализ.
53. Теория мультиплетов гетерогенного катализа.
54. Теория активных ансамблей гетерогенного катализа.
55. Кинетика и энергия активации гетерогенно-каталитических процессов на равнодоступной поверхности и на пористых катализаторах.
56. Электрохимическая коррозия и пассивность металлов. Методы защиты металлов от коррозии.
57. Перенапряжение и вицы перенапряжения при электрохимических процессах. Теория водородного перенапряжения.
58. Типы электродов и электрохимических цепей.
59. Поляризационные явления в электрохимии и температурно-кинетический метод определения их природы при электрохимических процессах.
60. Развитие представлений и современное состояние теории строения двойного электрического слоя на границе металл- раствор.
61. Скачки потенциала и ЭДС в электрохимических системах. Теория возникновения скачка потенциала на границе металл- раствор.
62. Напряжение разложения. Методы определения.