

**Перечень вопросов вступительных испытаний по направлению
04.06.01 — Химические науки
Направленность программы: Физическая химия
Кафедра: Теоретической и прикладной химии**

1. Основные понятия

Значение физической химии для технологии. Методы физической химии: термодинамический, статистический и квантово-механический. Философские основы физической химии.

2. Химическая термодинамика Применение первого начала термодинамики к химическим процессам (термохимия)

Закон сохранения энергии. Внутренняя энергия, теплота и работа. Функции состояния и функции переноса. Работа расширения (сжатия) идеального газа: изотермическое, изобарное и изобарно-изотермическое. Теплота процессов при постоянном объеме и при постоянном давлении. Энтальпия. Закон Гесса. Тепловые эффекты: теплоты образования, сгорания, агрегатных превращений, растворения, разведения и т. д. Вычисление теплот образования. Таблицы стандартных теплот образования соединений и ионов из простых веществ. Способы вычисления тепловых эффектов из циклов, теплот образования, теплот сгорания, теплот растворения и энергий связи.

Зависимость теплового эффекта от температуры (Уравнение Кирхгофа). Теплоемкость истинная и средняя. Эмпирические закономерности для теплоемкости твердых и жидких тел. Интерполяционные уравнения теплоемкости. Составление уравнений. $H = f(T)$.

3. Второе начало термодинамики

Самопроизвольно протекающие необратимые процессы. Термодинамически обратимые процессы, работа обратимых процессов. Превращение теплоты в работу, коэффициент полезного действия. Энтропия. Аналитическое выражение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Энтропия идеального газа как функция объема (давления) и температуры. Изменение энтропии в различных процессах (нагрев, расширение, фазовые переходы). Изменение энтропии в изолированной системе как критерий направления процесса.

4. Применение второго начала термодинамики к химическим процессам

Термодинамическое и химическое понятие обратимости процесса. Максимальная работа и максимальная полезная работа. Термодинамические потенциалы как мера трудоспособности системы и как критерий направления процесса. Изохорно-изотермический потенциал (энергия Гельмгольца) и изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса). Свободная и связанная энергии. Характеристические функции. Зависимости $F=f(V,T)$ и $G=f(P,T)$. Уравнения Гельмгольца-Гиббса. Зависимость изобарно-изотермического потенциала системы от его состава. Химический потенциал идеального и реального газов. Фугитивность (летучесть), активность и

коэффициент активности реального газа. Использование приведенных параметров для нахождения коэффициента активности.

Химическое равновесие. Вывод уравнения изотермы химической реакции. Термодинамические константы равновесия K_a , K^p . Практические константы равновесия. Выражение констант равновесия через парциальные давления, концентрации, большие доли и числа молей. Вычисление состава равновесной смеси, выхода продукта, степени диссоциации. Влияние давления и добавки инертного газа на сдвиг равновесия. Гетерогенные реакции. Константы равновесия гетерогенных реакций. Зависимость константы равновесия от температуры. Вывод уравнения изобары (изохоры) химической реакции. Уравнение изобары как количественное выражение правила Ле-Шателье. Интегрирование уравнений изобары без учета и с учетом температурной зависимости теплового эффекта. Составление уравнения $\lg K_p = f(T)$. Тепловая теорема Нернста, применение её к твердофазным процессам. Энтропия кристаллических веществ вблизи абсолютного нуля, постулат планка. Вычисление абсолютной энтропии. Вычисление константы равновесия: приближенные с точные способы. Применение таблиц стандартных термодинамических величин.

5. Фазовые равновесия и растворы неэлектролитов

Понятие «фаза», «составляющие вещества», «компоненты», «степени свободы». Условия термодинамического равновесия между фазами. Правило фаз Гиббса.

6. Однокомпонентные системы

Связь между теплотой фазового перехода, температурой и давлением. Вывод и анализ уравнения Клайперона-Клаузиуса. Применение правила фаз к разбору диаграмм состояния однокомпонентных систем. Диаграммы состояния воды при высоких давлениях. Монотропные и энантиотропные превращения.

7. Двухкомпонентные системы

Термодинамика растворов. Общая характеристика растворов. Закон Рауля. Идеальные предельно разбавленные атермальные регулярные растворы. Парциальные мольные величины, методы их определения. Уравнения Гиббса-Дюгема. Химический потенциал компонента в идеальном растворе. Активность и коэффициент активности. Выбор стандартного состояния для растворителя и растворенного вещества. Вычисление активности растворителя и растворенного вещества по давлению пара, понижению температуры замерзания и из осмотического давления. Коллигативные свойства.

Растворы газов и жидкостей. Применение закона Генри. Влияние давлений и температуры на растворимость газов в жидкостях. Растворимость газов в растворах электролитов.

8. Метод физико-химического анализа

Диаграммы «состав-свойство». Принципы непрерывности и соответствия (Н. С. Курнаков). Неограниченно растворимые друг в друге жидкости. Вычисление давления и состава пара над идеальными растворами.

Первый закон Коновалова. Диаграммы «общее давление-состав», «температура кипения-состав», «состав раствора-состав пара» для идеальных растворов. Правило рычага. Перегонка (ректификация). Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля и их причины. Азеотропные растворы. Второй закон Коновалова. Диаграммы «общее давление-состав», «температура кипения-состав», «состав раствора-состав пара» для систем с экстремумами. Перегонка растворов с минимумом и максимумом температуры кипения.

Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Влияние температуры на растворимость. Давление насыщенного пара в системах с ограниченной растворимостью жидкостей. Состав пара. Диаграммы «общее давление-состав», «температура кипения-состав» для систем с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Давление пара над смесью взаимно нерастворимых жидкостей. Перегонка с водяным паром. Изменение характера диаграмм состояния в зависимости от давления.

Равновесие «кристаллы-жидкость». Идеальная растворимость твердых веществ в жидкости (уравнение Шредингера). Термический анализ, кривые охлаждения. Диаграммы растворимости (плавкости) двухкомпонентных систем. Системы с полной взаимной нерастворимостью в твердом и жидком состояниях, с простой эвтектикой (без твердых растворов), с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердом состоянии, с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно и инконгруэнтно.

9. Трехкомпонентные системы

Графическое изображение состава в треугольниках Гиббса и Розебома и в прямоугольных координатах. Диаграммы состояния тройных систем с ограниченной растворимостью. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем. Изотермы растворимости двух солей с одинаковыми ионами.

Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами. Коэффициент распределения. Экстрагирование.

10. Растворы электролитов и термодинамика гальванических элементов. Растворы электролитов

Образование растворов электролитов. Влияние растворителей на диссоциацию. Сольватация. Изотонический и осмотический коэффициенты. Обобщенные теории кислот и оснований (протолитическая и др.). Строение растворов в сильных электролитах. Основы электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Вычисление коэффициентов активности. Равновесия растворов электролитов. Термодинамические и практические константы равновесия (константы диссоциации, гидролиза, ионной произведения воды, произведения растворимости); влияние ионной силы.

Электропроводность растворов. Подвижность ионов. Удельная и эквивалентная электропроводности, связь с подвижностью ионов; зависимость от концентрации. Предельная эквивалентная электропроводность. Зависимость электропроводности от температуры. Числа переноса, их использование для определения электропроводности

ионов. Теория электропроводности сильных электролитов Дебая-Хюккеля-Онзагера. Электропроводность в высоко частотном поле и в поле с высоким градиентом потенциала (эффект Дебая-Фалькенгагена и Вина). Практическое использование измерений электропроводности (кондуктометрическое титрование, определение степени и константы диссоциации слабых электролитов, растворимости труднорастворимых солей).

11. Термодинамика гальванических элементов

Возникновение электродных потенциалов и двойного электрического слоя. Равновесный электродный потенциал (вывод уравнения). Ток обмена. Обратимые и необратимые электроды. Классификация электродов. Электроды I рода (металлические газовые, амальгамные). Электроды II рода. Редокс-электроды. Стекланный электрод. Вычисление электродных потенциалов электродов различных типов. Типы гальванических элементов: химические и концентрационные. Диффузионный потенциал, возникновение, вычисление и устранение его. Элементы без переноса ионов. Термодинамическое вычисление ЭДС гальванического элемента. Стандартные потенциалы (ряд напряжений) и их использование. Определение J , H , S и K_a реакции, протекающей в элементе. Зависимость ЭДС от температуры. Уравнение Гельмгольца-Гиббса. Практическое использование потенциометрических измерений (определение коэффициентов активности в цепи без переноса, определение pH , констант диссоциации и гидролиза, произведения растворимости, констант нестойкости комплексов, потенциометрическое титрование). Химические источники тока.

12. Элементы учения о строении вещества. Химическая связь

Типы связей. Электроотрицательности атомов. Кривые потенциальной энергии. Уравнение Ми и Морзе. Образование ионной связи. Вычисление энергии ионной связи в газовой молекуле. Взаимная поляризация ионов. Энергия ионной кристаллической решетки, уравнение Ворна. Цикл Габер-Борна. Ковалентная связь. Основное уравнение квантовой механики (Шредингера). Волновые функции водорода и водородоподобных ионов. Многоэлектронные атомы. Вычисление энергии ковалентных связей, вариационный метод. Основы метода молекулярных орбиталей. Волновые функции связывающих и разрыхляющих орбиталей на примере молекул He_2^+ и He_2 . Образование МО из АО в гомо- и гетероядерных двухатомных молекулах (Ne , CO , NO , O_2 и пр.) без учета гибридизации. Метод валентных связей на примере образования молекул водорода. Координатная, спиновая и полная волновые функции. Условия возникновения связей. Гибридизация. Пространственное строение молекул. Молекулярные диаграммы. Понятие о теории кристаллического поля.

13. Методы изучения строения молекул

Электрические свойства молекул. Поляризация неполярных и полярных молекул в постоянном и переменном электрических полях. Уравнение Клаузиуса-Мосотти, Дебая, Лоренц-Лорентца. Использование молекулярной рефракции и дипольных моментов для определения строения

молекул. Определение дипольных моментов.

Магнитные свойства атомов и молекул. Диамагнитные и парамагнитные молекулы. Применение ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для суждения о строении молекул.

Молекулярные спектры. Общая характеристика молекулярных спектров. Вращательная энергия. Вращательные спектры, вычисление моментов инерции и межатомных расстояний. Колебание атомов в молекуле. Колебательные энергии. Гармонические и ангармонические колебания, потенциальные кривые. Вычисление собственных частот колебания и коэффициентов ангармоничности. Типы колебаний в одноатомных молекулах (нормальные колебания, вырожденные колебания). Колебательно-вращательные спектры. P-, R- и Q-ветви, их происхождение. Энергия диссоциации, вычисление её. Электронно-колебательные-вращательные спектры. Диссоциация электронно невозбужденных и возбужденных молекул с ковалентной и ионной связью. Спектры комбинационного рассеивания, сопоставление их и ИК-спектрами. Спектр поглощения жидкостей. Закон Ламберта-Бугера-Бора.

14. Межчастичные взаимодействия

Взаимодействие между ионами и молекулами. Межмолекулярные (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия: ориентационное, индукционное, дисперсионное. Водородная связь. Структура воды.

15. Основы статистической термодинамики

Микро- и микросостояния системы. Термодинамическая вероятность, её связь с энтропией. Равновесие как наиболее вероятное состояние системы.

Статическая сумма по состояниям. Статический вес. Выражение термодинамических функций (U , H , S , F , G , C_v , C_p) через сумму по состояниям. Нулевая энергия. Вычисление поступательной, вращательной, и электронной сумм по состояниям в приближении жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Выражение соответствующих долей термодинамических функций, обусловленных поступательным, вращательным, колебательным, электронным и другими видами движений.

Вычисление констант равновесия с использованием сумм по состояниям.

Основы классической и квантовой теории теплоемкости газов. Квантовая теория теплоемкости твердых тел. Таблицы Эйнштейна и Дебая.

16. Химическая кинетика и катализ

Феноменологическая (формальная) кинетика. Скорость реакции. Молекулярность и порядок реакции. Закон действия масс и кинетические уравнения реакций.

Константа скорости. Реакции нулевого, первого, второго, третьего и дробных порядков, кинетические уравнения для них. Период полупревращения. Способы определения порядка реакции. Сложные реакции: обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные (работы Н. А. Шилова). Стадийное протекание реакций и лимитирующие стадии реакций. Метод

квазистационарных концентраций.

Теория химической кинетики. Теория активных соударений. Энергия активации. Зависимость скорости реакции от температуры, уравнение Аррениуса. Определение энергии активации. Связь между теплотой реакции и энергией активации. Стерический фактор. Механизм мономолекулярных реакций, протекание их по I и II порядкам.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Выражение константы скорости по методу переходного состояния (через термодинамические и статические величины). Свободная энергия, энтальпия и энтропия активации. Сопоставление уравнений теории активных соударений и теории переходного состояния.

Реакции в растворах. Нормальные, быстрые и медленные реакции. Реакции H.

А. Меншуткина. Роль растворителя. Реакции между ионами. Влияние ионной силы, электролитические (солевые) эффекты. Уравнение Бренстеда.

Цепные реакции. Особенности цепных реакций. Работы Н. Н. Семенова и С. Хиншелвуда. Возникновение, развитие и обрыв цепей, роль радикалов. Кинетика реакций с неразветвленными и разветвленными цепями. Горение и взрыв. Тепловой и цепной механизм воспламенения.

Фотохимические реакции. Закон эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход. Цепные и сенсibilизированные реакции. Примеры фотохимических реакций. Химическое воздействие излучений высоких энергий.

Кинетика гетерогенных процессов. Диффузия в газах, жидкостях и твердых телах. Законы Фика. Соотношение диффузионных и кинетических факторов в кинетике. Скорости процессов в предельных случаях и при смешанном режиме. Влияние температуры и перемешивания на режим процесса. Образование новых фаз (конденсация и кристаллизация). Уравнение Томсона. Топохимические реакции.

Кинетика электрохимических процессов. Электролиз. Катодные и анодные процессы. Характеристика скорости электрохимических процессов и помощью поляризованных кривых. Виды поляризации электродов. Концентрационная поляризация; предельный ток. Электрохимическая поляризация на примере перенапряжения выделения водорода. Совместный разряд ионов; выделение сплавов. Анодное перенапряжение. Пассивирование металлов. Электрохимическая коррозия. Термодинамические и кинетические факторы в коррозии (иллюстрация поляризационными кривыми). Способы защиты от коррозии.

Катализ. Общие свойства катализаторов. Специфичность катализаторов. Катализаторы и ингибиторы. Влияние катализаторов на энергию активации.

Гомогенный катализ, механизм. Каталитические реакции в растворах, влияние растворителя; эффект сольватации. Кислотно-основной катализ.

Адсорбция и гетерогенный катализ. Структура поверхности

катализатора. Физическая и химическая адсорбция. Изотерма и изобара адсорбции. Стадии гетерогенного катализа. Теория гетерогенного катализа: мультиплетов (А. А. Баландин), ансамблей (Н. И. Кобозев) и др. Промоторы и ингибиторы. Усталость, отравление. Регенерация катализаторов. Некоторые примеры каталитических реакций.

Перечень рекомендуемой литературы

а) основная литература

1. Горшков В. И. Основы физической химии / В. И. Горшков, И.А. Кузнецов. — М.: Бином, 2011. — 407 с.
2. Харитонов Ю. Я. Физическая химия / Ю. Я. Харитонов. — М.: Геотар-Медиа, 2009. — 608 с.
3. Ипполитов Е. Г. Физическая химия / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков. — М.: Академия, 2005. — 448 с.

б) дополнительная литература

4. Карапетьянс М. Х. Химическая термодинамика/М. Х. Карапетьянс. — М.: Академия, 2005. — 454 с.
5. Лукмент Ю. Я. Физико-химические основы электрохимии/ Ю.Я. Лукмент, Ю. Д. Гамбург. — М.: Дом интеллект, 2008. — 424 с.
- Байрамов В. М. Основы электрохимии/ В. М. Байрамов. — М.: Академия, 2005. — 240 с.
6. Ролдугин В. И. Физикохимия поверхности/ В. И. Ролдугин. — М.: Дом интеллект, 2011. — 568 с.
7. Холанд А. Молекулы и модели/ А. Холанд. — М.: УРСС, 2011. — 384 с.
8. Лирич Л. С. Растворы как химические системы. / Л. С. Лирич, М. К. Хрипун. — СПб.: Санкт-Петербургский государственный университет, 2010. — 252 с.