

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова  
Факультет биологии и экологии

УТВЕРЖДАЮ  
Декан факультета биологии и экологии

\_\_\_\_\_

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2014 г.

**Программа вступительного экзамена  
в аспирантуру  
по направлению подготовки 04.06.01.Химические науки  
направленность (профиль) 02.00.04 – Физическая химия**

Ярославль 2014

Программа составлена в соответствии с паспортом специальности 02.00.04 -  
Физическая химия

### **Введение.**

Предмет физической химии, ее разделы.

#### **Химическая термодинамика**

Что такое химическая термодинамика? Феноменология. Дедуктивность. Место среди других теорий ( квантовая механика, статистическая физика). Основные понятия: система, окружающая среда, фаза, гомогенная и гетерогенная системы, компонент, "независимый компонент". Виды изоляции системы. Система открытая, закрытая, изолированная, и т.д. Интенсивные и экстенсивные параметры. Температура, объем, давление, число молей. Плотности. Идея равновесия. Эмпирическая температура. Газовый термометр, абсолютная температура.

Термические и калорические уравнения состояния. Идеальный газ. Физический смысл модели. Графики давление - объем при постоянной температуре и объем - температура при постоянном давлении. Производные - термические коэффициенты. Отклонения от идеальности. Уравнение Ван-дер-Ваальса, его параметры. График давление-объем. Критическая точка в уравнении Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний. Уравнения состояния для жидкостей и газов.

Первый закон термодинамики в открытой и закрытой системах. Работа расширения. Потерянная работа. Другие виды работы. Электрическая работа. Теплота. Внутренняя энергия. Функции пути и функции состояния. Работа и теплота в различных процессах для идеального газа. Изохора, изобара, изотерма, адиабата. Расширение против внешнего давления, которое меньше внутреннего. Теплота при постоянном давлении и при постоянном объеме. Энтальпия. Теплоемкости. Связь между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме. Внутренняя энергия и энтальпия, как функции давления и температуры и температуры и объема. Закон Гесса. Теплоты химических реакций при постоянном давлении и постоянном объеме. Теплоты сгорания. Теплоты образования. Теплоты растворения. Стандартизация. Простые вещества. Калориметрия. Зависимость теплот химической реакции от температуры. Закон Киркгофа. Зависимость теплот реакции от давления. Пересчеты теплот реакций с помощью теплоемкостей. Теплоемкости, как функции температуры.

Второй закон термодинамики. Энтропия, как функция состояния. Связь с приведенной теплотой. Расчеты приведенной теплоты для различных процессов в идеальном газе. Равновесность и обратимость. Примеры обратимых и необратимых процессов. Принцип возрастания энтропии. Неравенство Клаузиуса. Производство энтропии. Второй закон термодинамики, различные его формулировки.

Статистическая трактовка понятия энтропии. Связь энтропии с теплоемкостью. Объединенное уравнение 1-ого и 2-ого законов. Системы с постоянным и переменным числом молей. Однородные функции. Теорема Эйлера. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Химический потенциал.

Термодинамические потенциалы. Преобразование Лежандра. Потенциалы, как результат преобразования Лежандра внутренней энергии. Условия равновесия, записанные через различные потенциалы. Четыре потенциала и уравнения Максвелла. Связь потенциалов друг с другом. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Максимальная работа и максимальная полезная работа. Энергия Гиббса в естественных и "неестественных" переменных.

"Однородность" внутренней энергии и уравнение Гиббса- Дюгема. Энтропия, как функция давления и температуры.

Третий закон термодинамики . Что происходит с энтропией, теплоемкостями, производными вблизи абсолютного нуля? Формулировка третьего закона Нернстом и Планком. Условно нулевая энтропия.

Химическое равновесие. Химическая переменная. График зависимости энергии Гиббса и энергии Гельмгольца от химической переменной при постоянных температуре и давлении. Условие химического равновесия. Способы записи химического потенциала для идеального газа, смеси идеальных газов, реального газа, компонента в жидком и твердом растворе. Стандартные состояния "чистое вещество" и "бесконечно разбавленный раствор". Фугитивность, активность, коэффициенты активности и фугитивности. Подсчет изменения энергии Гиббса при переходе от реагентов к продуктам. Константа равновесия. Изотерма химической реакции. Константы равновесия  $K_c$  и  $K_x$  для газовых реакций. Связь констант друг с другом. Примеры химических равновесий. Равновесия в растворах. Изменение константы равновесия при переходе от растворителя к растворителю. Гетерогенные химические равновесия.

Зависимость константы равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары химической реакции. Определение энтальпий и энтропий химической реакции методами второго и третьего законов. Расчет констант равновесия при помощи справочника. Приведенные потенциалы. Справочник Глушко. Практические расчеты.

Фазовые равновесия. Условия фазового равновесия (вывод для систем с постоянными "давлением и температурой" и "объемом и энтропией") Примеры фазовых равновесий. Растворимость твердого вещества, давление насыщенного пара, определение активности через давления паров. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Мембранные равновесия. Вывод условия мембранного равновесия. Осмос. Эбулиоскопия и криоскопия.

Правило фаз. Степени свободы. Однокомпонентные системы. Диаграммы температура - давление для воды и серы. Фазовые переходы первого рода. Применение уравнения Клаузиуса - Клапейрона. Тройная точка. Критические точки. Фазовые переходы 2-ого рода. Уравнение Эрнфеста.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Сечения при постоянном давлении. Простая эвтектика. Применение правила фаз в различных точках. Правило рычага.

Растворы. Основные понятия ( на примере двухкомпонентных систем). Способы выражения концентрации. Функции смешения. Интегральные и парциальные величины. Мольная энергия Гиббса раствора и ее зависимость от мольной доли, соответствующая диаграмма. Связь с диаграммами состояния двухкомпонентной системы. Несмешиваемость, выпадение твердого компонента, эвтектика, механическая смесь компонентов.

Способы выражения химического потенциала. Уравнение Дюгема-Маргулеса, его интегрирование.

Диаграммы давление насыщенного пара - состав в двухкомпонентных системах. Законы Коновалова. Азеотропы. Перегонка.

Модели растворов. Идеальный раствор. Энергия Гиббса, энтальпия, энтропия смешения. Активность. Стандартное состояние-чистый компонент. Несимметричный выбор стандартных состояний. Законы Рауля и Генри, график общее давление-состав. Уравнение Вант Гоффа, уравнение Шредера.

Неидеальные растворы. Регулярный и атермальный растворы. Растворы полимеров. Модель идеальных ассоциированных растворов.

### **Электрохимия**

Электропроводность растворов электролитов. Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Химическое равновесие в растворах электролитов. Формы записи химического потенциала. Средняя активность, средние коэффициенты активности. Теория Дебая-Хюккеля. Основные этапы вывода. Ионная атмосфера. Связь коэффициентов активности с ионной силой раствора. Влияние ионной силы на константы равновесия.

Удельная и эквивалентная электропроводности. Скорость движения ионов. Числа переноса. Закон Кольрауша. Закон разбавления Оствальда.

Электрофорез, релаксационные эффекты, эффекты в сильных полях.

Электрохимический потенциал. Гальвани-потенциал. Условия химического и фазового равновесия для систем с участием заряженных частиц. Неосмотическое и осмотическое равновесия Доннана. Возникновение разности потенциалов на границе металл-раствор. Правильно разомкнутая цепь. Вывод уравнения Нернста. Связь максимальной работы химической реакции и ЭДС. Классификация электродов. Водородный электрод сравнения. Ряд стандартных электродных потенциалов. Химические цепи, концентрационные цепи с переносом и без переноса. Диффузионный потенциал. Температурная зависимость ЭДС.

Обратимые и необратимые цепи. Метод ЭДС: определение коэффициентов активности, определение рН, потенциометрическое титрование.

### **Статистическая термодинамика**

Энтропия и вероятность. Способы подсчета вероятности. Плотность вероятности. Средние величины. Термодинамическая вероятность. Формула Больцмана. Вывод распределения Больцмана частиц по энергиям методом ячеек. Молекулярная сумма по состояниям. Учет вырожденности. Распределения Ферми-Дирака и Бозе.

Распределение частиц по скоростям. Наиболее вероятная и средняя скорости. Канонический ансамбль. Плотность вероятности для канонического ансамбля. Квазиклассическое приближение. Сумма по состояниям системы. Связь с молекулярной суммой по состояниям в случае идеального газа.

Связь суммы по состояниям с внутренней энергией, теплоемкостью и другими термодинамическими функциями. Приближение гармонический осциллятор - жесткий ротатор. Подсчет сумм по состояниям для поступательного, вращательного, колебательного движений. Электронное возбуждение. Расчет термодинамических функции в приближении гармонический осциллятор - жесткий ротатор. Расчет констант равновесия. Расчет химического потенциала компонента в идеальном разбавленном растворе.

### **Химическая кинетика**

Основные понятия химической кинетики. Скорость реакции и скорость реакции по компоненту. Условие постоянства объема. Закон действия масс, независимость протекания химических реакций. Порядок и молекулярность. Механизм реакции. Дифференциальные уравнения для односторонних реакций первого, второго, n-ного порядков. Интегрирование уравнения для реакций первого порядка. Кинетическая кривая. Среднее время жизни. Время полупревращения. Интегрирование уравнения второго порядка. Вид кинетической кривой при различных начальных концентрациях компонентов. Способы определения порядка реакции. Интегрирование уравнения для обратимой реакции первого порядка. Сравнение с результатом, полученным из уравнений химической термодинамики. Параллельные и последовательные реакции. Анализ кинетических кривых для последовательных реакций первого порядка. Принцип Боденштейна.

Уравнение Михаэлиса - Ментен.

Экспериментальная зависимость константы скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.

Диффузия, как возможная лимитирующая стадия химического процесса.

Представление о цепных реакциях. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Тепловой взрыв.

Теория активных столкновений. Вывод основного уравнения для бимолекулярной реакции. Эффективный диаметр столкновений. Стерический множитель. Энергия активации, ее связь с энергией активации Аррениуса. Мономолекулярные реакции. Схема Линдемана. Зависимость эффективной константы скорости от давления в системе. Тримолекулярные реакции. Уменьшение скорости реакции с ростом температуры.

Теория активированного комплекса. Поверхности потенциальной энергии. Основные постулаты теории. Основное уравнение. Энергия активации, энтальпия и энтропия активации в уравнениях теории активированного комплекса. Связь с энергией активации Аррениуса и энергией активации из теории активных столкновений. Выражения для константы скорости простейшей бимолекулярной реакции в теории активных столкновений и активированного комплекса. Основное уравнение теории в случае мономолекулярных реакций.

Реакции с нетермической активацией. Фотохимические реакции. Закон Эйнштейна. Квантовый выход. Вывод кинетического уравнения для простейшей фотохимической реакции.

Представление о гомогенном и гетерогенном катализе.

#### **Адсорбция**

Адсорбционное равновесие. Изотермы адсорбции газов.

Уравнение Ленгмюра для адсорбции одного или нескольких газов. Уравнение БЭТ. Адсорбция на неоднородных поверхностях.

#### **Рекомендуемая литература**

1. Горшков В.И., Кузнецов. Основы физической химии. – 3-е изд. – М.: МГУ, 2006.
2. Физическая химия / Под ред. К.С.Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. – Т. 1 – 512 с. Т. 2 – 319 с.
3. Физическая химия / Под ред. Б.Н. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 472 с.
4. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. – М.: Академия, 2005. – 376 с.
5. Казин В.Н., Плисс Е.М., Русаков А.И. Курс физической химии: Учебное пособие. – Ярославль: Яросл. гос. ун-т, 2011. – 236 с.
6. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 568 с.

**Составитель:** д.х.н., профессор

Плисс Е.М.