

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический университет имени  
Д.И. Менделеева»**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева

А.А. Щербина

«18» декабря 2022 г.



**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА  
ПО НАУЧНОЙ СПЕЦИАЛЬНОСТИ**

**1.4.4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Москва 2022 г

Программа составлена заведующим кафедры физической химии к.х.н. О.А. Райтманом

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

### 1. Химическая термодинамика

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные параметры. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях.

Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Энтропия и её изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

### 2. Фазовые равновесия

Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция.

Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение по-

верхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры.

Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

### 3. Электрохимия

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.

Химические источники тока, их виды.

Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии

### 4. Кинетика химических реакций

Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Пределные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен

энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.

Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

## 5. Фотохимия

Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

## 6. Катализ

Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брэнстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.

Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов. Основные промышленные каталитические процессы.

### **Вопросы для кандидатского экзамена по научной специальности**

#### **1.4.4. Физическая химия**

1. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях.

2. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

3. Второй закон термодинамики. Энтропия и её изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.

4. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

5. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

6. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

7. Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.

8. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

9. Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

10. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция.

11. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

12. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

13. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

14. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения. Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

15. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Катализ металлокомплексными соединениями. Ферментативный катализ. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции.

#### Рекомендуемая литература

1. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во МГУ. Ч. 1. 1987. Ч. 2. 1989.

2. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-Дон: Феникс. 1997.

3. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ. 2001.

4. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир. 1985.

5. Полтораки О. М. Термодинамика в физической химии М.: Высшая школа. 1991
6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002
7. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. 1982.
8. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983.
9. Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000.
10. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984.