

## **Структура вступительного испытания**

Вступительное испытание по специальной дисциплине состоит из экзамена по специальной дисциплине (оценивается по 5-балльной шкале).

### **Требования к абитуриенту**

Программа вступительного испытания сформирована на основе ФГОС ВО магистратуры и/или специалитета по соответствующим направлениям/специальностям.

### **Процедура проведения вступительного испытания**

Экзамен по специальной дисциплине принимается устно по билетам. Каждый билет содержит 4 вопроса.

## **Содержание вступительного испытания**

### **Направленность 02.00.04 «Физическая химия»**

#### **Химическая термодинамика**

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. Вирialsные уравнения состояния.
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 Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.
3. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее 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 ее использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.
7. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые  $G$  - и  $m$  -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла - Больцмана.
8. Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.
9. Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная,

- вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.
10. Приближение "жесткий ротатор - гармонический осциллятор". Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.
  11. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.
  12. Распределения Бозе - Эйнштейна и Ферми - Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.
  13. Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потoki и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.
  14. Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена - Энскога.
  15. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.
  16. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.
  17. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса - Дюгема.
  18. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.
  19. Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.
  20. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса.
  21. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса - Коновалова. Азеотропные смеси.
  22. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.
  23. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.
  24. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.
  25. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра - Эммета - Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

26. Хроматография, различные ее типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).
27. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость - пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.
28. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.
29. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса - Оствальда - Фрейндлиха).
30. 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. Потенциал ионной атмосферы.
31. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее 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.
32. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

### **Кинетика химических реакций**

33. Основные понятия химической кинетики. 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.
34. Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна - Темкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса - Ментен.
35. Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.
36. Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.
37. Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).
38. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.
39. 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.
40. Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца - Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.
  41. 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.
  42. Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана - Христиансена. Теория РРKM. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.
  43. Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.
  44. Фотохимические и радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна - Штарка.
  45. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи - Чапмена - Грэма.
  46. Электрокапиллярные явления, уравнение Липпмана.
  47. Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.
  48. Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.
  49. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.
  50. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.
  51. Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.
  52. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.
  53. 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.
  54. Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.
  55. Основные промышленные каталитические процессы.

## Источники для подготовки

### а) основная литература:

1. Полтораки О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
2. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.
3. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.
4. Дополнительная литература к разделу 2
5. Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1999.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
7. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
8. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
9. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987.
10. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир, 1967.
11. Эткинс Н. Физическая химия. Т. 1, 2. М.: Мир, 1980.
12. Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
13. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.

### б) дополнительная литература:

Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.

### в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы

<http://elibrary.ru>

<http://link.springer.com>

<http://www.sciencedirect.com>

<http://pubs.acs.org>

<http://pubs.rsc.org>

<http://www.uspkhim.ru>

<http://webbook.nist.gov>

<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>