



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
и инновациям

Ашурбеков Н.А.

«07» 04 2022 г.

**ПРОГРАММА**  
**вступительного экзамена**

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Махачкала 2022 г.

Программа составлена в 2022 году в соответствии с требованиями на основе Федеральных государственных требований (ФГТ)


Разработчик: д.х.н., профессор кафедры физической и органической химии Шабанов О.М.

Программа одобрена:

на заседании совета химического факультета «01» 04 2022 г., протокол №     .

Декан ХФ  Бабуев М.А.  
(подпись)

на заседании методической комиссии химического факультета «18» 03 2022 г., протокол № 7.

Председатель  Гасангаджиева У.Г.  
(подпись)

## **ВВЕДЕНИЕ**

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы физической химии.

### **ЦЕЛЬ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА**

Цель вступительного экзамена - установить глубину профессиональных знаний соискателя и степень подготовленности к самостоятельному проведению научных исследований по избранной специальности.

Вступительный экзамен в аспирантуру включает фундаментальные теоретически и практически значимые вопросы по базовым дисциплинам подготовки специалистов и магистров. Экзамен проводится в устной форме по билетам.

### **КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ**

Оценка знаний поступающих в аспирантуру производится по пятибалльной шкале:

Оценка «Отлично»:

– выставляется за обстоятельный, полный, развернутый ответ на поставленный вопрос, показана совокупность осознанных знаний об объекте, проявляющаяся в свободном оперировании понятиями, умении выделить существенные и несущественные его признаки, причинно-следственные связи. Знание об объекте демонстрируется на фоне понимания его в системе данной науки и междисциплинарных связей. Ответ формулируется в терминах науки, изложен литературным языком, логичен, доказателен, демонстрирует авторскую позицию соискателя.

Оценка «Хорошо»:

– выставляется за правильные, полные, развернутые ответы на поставленные вопросы, доказательно раскрыты основные положения темы; в ответе прослеживается четкая структура, логическая последовательность, отражающая сущность раскрываемых понятий, теорий, явлений. Ответы изложены литературным языком в терминах науки. В ответе допущены недочеты, исправленные соискателем самостоятельно в процессе ответа.

Оценка «Удовлетворительно»:

– выставляется при полном, но недостаточно последовательном ответе на поставленные вопросы, но при этом показано умение выделить существенные и несущественные признаки и причинно-следственные связи. Ответ логичен и изложен в терминах науки, допущены 1-2 ошибки в определении основных понятий, которые соискатель затрудняется исправить самостоятельно.

Оценка «Неудовлетворительно»:

– дан неполный ответ, представляющий собой разрозненные знания по теме вопроса с существенными ошибками в определениях. Присутствуют фрагментарность, нелогичность изложения. Соискатель не осознает связь данного понятия, теории, явления с другими объектами дисциплины. Отсутствуют выводы, конкретизация и доказательность изложения. Речь неграмотная. Дополнительные и уточняющие вопросы членов комиссии не приводят к коррекции ответа соискателя не только на поставленный вопрос, но и на другие вопросы дисциплины.

## ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

Направление подготовки **04.06.01 «Химические науки»**

Специальность: **1.4.4. Физическая химия**

### ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия представляет собой теоретический фундамент современной химии. В свою очередь, химия является важнейшей составной частью естествознания. Поэтому физико-химические теории химических процессов используют для решения самого широкого круга современных научных и технических проблем.

### ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно - Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса.

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы.

Соотношения Максвелла и их использование для вывода различных термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Свойства термодинамических потенциалов. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процессов.

Связь между калорическими и термодинамическими переменными. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Химический потенциал. Стандартный химический потенциал. Способы вычисления изменений химического потенциала. Химический потенциал идеального и неидеального газов. Метод летучести. Различные методы вычисления летучести из опытных данных.

### РАСТВОРЫ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Термодинамические свойства газовых смесей. Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и закон Генри. Идеальные и неидеальные растворы. Химический потенциал компонента в растворе. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение по парциальным давлениям компонент. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент в жидких и твердых растворах. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Термодинамическая классификация растворов. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные, регулярные, растворы и их свойства. Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Обобщенное уравнение Гиббса - Дюгема.

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Вывод условия фазового равновесия. Вывод условия мембранного равновесия. Правило фаз Гиббса и его вывод.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса и его применение к различным фазовым равновесиям. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Уравнение Шредера. Осмос как пример мембранного равновесия. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды фазовых диаграмм:  $p$ - $x$  ( $T=\text{const}$ ),  $T$ - $x$  ( $p=\text{const}$ ).

Термодинамический вывод законов Гиббса - Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

Диаграммы состояния (плавкости) двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Расслаивание в двухкомпонентных системах.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

## **ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ**

Вывод условия химического равновесия. Химическая переменная. Изотерма Вант-Гоффа. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Химическое сродство. Закон действия масс. Стандартная энергия Гиббса химической реакции. Константа равновесия. Различные виды констант равновесия и связь между ними.

Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя.

Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары реакции и его термодинамический вывод. Использование различных приближений для теплоемкостей реагентов при расчетах химических равновесий при различных температурах. Приведенные термодинамические потенциалы. Современные методы расчета равновесных составов.

Третий закон термодинамики. Постулат Нернста. Постулат Планка. Расчеты абсолютной энтропии химических соединений.

Явления адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Структура поверхности и пористость адсорбента. Виды адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Определение адсорбции по Гиббсу. Адсорбция из растворов и газовой фазы. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и условия применимости. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия.

Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра - Эммета - Теллера (БЭТ). Вывод уравнения БЭТ. Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов.

## **ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Механическое описание молекулярной системы. Фазовые  $G$  - и пространства. Функция распределения Максвелла - Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

Статистические средние значения макроскопических величин. Метод ячеек Больцмана. Ансамбли Гиббса. Основные постулаты статистической термодинамики. Плотность вероятности (функция распределения) и ее свойства. Микроканонический ансамбль. Канонический ансамбль.

Функция распределения в каноническом ансамбле. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций - внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, теплоемкости и химического потенциала.

Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением. Формула Закура - Тетроде.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением. Орто- и параводород и их термодинамические свойства. Внутреннее вращение и заторможенное вращение.

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. Электронные суммы по состояниям. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл для реального газа. Метод Урселла-Майера. Статистическое рассмотрение вириального уравнения.

Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая.

Точечные дефекты кристаллических решеток. Вакансии. Междоузельные частицы. Равновесные и неравновесные дефекты решеток. Метод наибольшего слагаемого при вычислении суммы по состояниям для кристаллов с различными видами точечных дефектов. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

## **ЭЛЕМЕНТЫ ЛИНЕЙНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ**

Описание необратимых процессов в термодинамике. Потоки. Силы. Феноменологические законы для скоростей процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Связь между сродством и скоростью химической реакции. Перекрестные явления. Принцип Кюри, соотношения Онзагера. Стационарные состояния системы и теорема Пригожина.

### **ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах химических реакций. Несоответствие механизмов реакций и их стехиометрических уравнений. Механизм разложения  $N_2O$ ,  $N_2O_5$ , синтеза  $HBr$  и  $HI$ .

Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Порядок реакции. Кинетические кривые. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции на примере реакции образования  $HBr$ . Молекулярность элементарных реакций. Прямая и обратная задачи химической кинетики.

Необратимые реакции нулевого, первого и второго порядков. Автокатализ. Необратимые реакции порядка  $n$ . Определение констант скорости из опытных данных. Методы определения порядка реакции и вида кинетического уравнения. Время полупревращения и среднее время жизни.

Сложные реакции. Принцип независимости протекания элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Принцип квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Квазиравновесие. Уравнение Михаэлиса - Ментэн. Определение кинетических постоянных этого уравнения из опытных данных. Кинетика каталитических реакций с конкурентным ингибированием.

Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций. Применение метода стационарности для составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций на примере темнового образования НВГ.

Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере реакции окисления водорода. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Применение метода квазистационарных концентраций для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения

Реакции в потоке. Реакторы идеального вытеснения и идеального смешения. Определение кинетических постоянных для различных реакций первого порядка в реакторах идеального смешения и вытеснения.

Колебательные реакции. Схема Лоттка-Вольтерра. Фазовый портрет. Устойчивость стационарного состояния. Точки бифуркации. Реакция Белоусова - Жаботинского.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Опытная энергия активации.

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов водорода. Путь реакции. Переходное состояние. Понятие о современных методах расчета ППЭ.

Метод переходного состояния (активированного комплекса). Свойства активированного комплекса. Статистический расчет константы скорости. Основные допущения теории активированного комплекса и область его применимости. Трансмиссионный коэффициент.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Соотношения между опытной и истинной энергией активации.

Теория соударений в химической кинетике. Ее приближенная и более строгая формулировка. Формула Траутца - Льюиса. Стерический множитель.

Мономолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Область применимости полученных соотношений. Объяснение "повышенных" и "заниженных" значений предэкспоненциального множителя. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана и ее сопоставление с опытными данными. Причины неточности схемы Линдемана. Поправки Гиншельвуда и Касселя. Понятие о теории РРКМ.

Бимолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к бимолекулярным реакциям различного типа. Теория соударений в применении к бимолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории соударений и теории активированного комплекса. Оценка стерического множителя теории активных соударений.

Тримолекулярные реакции. Применение теории активированного комплекса для описания тримолекулярных реакций с участием окиси азота. Теория соударений в применении к тримолекулярным реакциям. Сопоставление результатов обеих теорий.

Реакции в растворах. "Клеточный эффект". Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Уравнение Смолуховского.

Фотохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Принцип Франка-Кондона. Фотохимические активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Закон Ламберта-Бера.

Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций. Схема Штерна-Фолмера.

## **КАТАЛИЗ**

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Суперкислоты. Твердые кислоты как катализаторы. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Уравнение Семенова в кинетике радикальных реакций. Специфический и общий основной катализ.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое. Неоднородность поверхности катализаторов. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка. Фактор Тиле и диффузионное торможение. Энергия активации каталитической реакции в кинетической и внутренней диффузионной области.

Металлы как катализаторы. Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического и энергетического соответствия. Область применения теории мультиплетов. Нанесенные катализаторы. Теория активных ансамблей Кобозева.

## **РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Развитие представлений о строении растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Аррениус, И.А. Каблуков). Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая - Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая - Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Потоки диффузии и миграции. Формула Нернста - Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Физические основы теории Дебая - Гюккеля - Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая - Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.

## **ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ**

Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельм-



гольца для равновесной электрохимической цепи Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта.

Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС.

### **СТРОЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА**

Двойной электрический слой и его роль в кинетике электродных процессов. Электрокапиллярные явления; основное уравнение электрокапиллярности; уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя. Модельные представления о структуре двойного слоя. Теория Гуи - Чапмена - Грэма; сходство и различия этой теории с теорией ионной атмосферы Дебая - Гюккеля.

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Стадии электродного процесса. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и общий подход к решению ее задач. Зависимость тока от потенциала в условиях медленной стационарной диффузии к плоскому электроду. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя на примере электровосстановления ионов гидроксония и пероксидисульфата на ртутном электроде. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда. Сопряженные реакции в электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока; их виды и основные характеристики. Авторы программы:

### **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

#### **ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики: - М.: Академия, 2003. - 462 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. Учебн. пособие. М. : Химия: КолосС, 2006. 670 с.

#### **ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Горшков В. И. Основы физической химии: М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2006. - 407 с.
2. Ипполитов, Е. Г. Физическая химия - М.: Academia, 2005. – 447 с.
3. Практикум по физической химии: Термодинамика : учеб. пособие для студентов вузов, обуч. по направлению и специальности "Химия" / [Е.П. Агеев и др.]; под ред.: Е.П. Агеева, В.В. Лунина. - М. : Академия, 2010. – 218.
4. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М.: Академия. 2005. 234 с.
5. Мухачева, В. Д. Химическая кинетика и электрохимия : учебное пособие / В. Д. Мухачева, В. А. Полуэктова. — Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2015. — 291 с. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/66688.html> (дата обращения: 28.03.2022). — Режим доступа: для авторизир. пользователей
6. Брянский, Б. Я. Лекции по химической термодинамике : учебное пособие / Б. Я. Брянский. — Саратов : Вузовское образование, 2017. — 118 с. — ISBN 978-5-4487-0036-1. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/66634.html> (дата обращения: 28.03.2022). — Режим доступа: для авторизир. пользователей. - DOI:

<https://doi.org/10.23682/66634>

7. Брянский, Б. Я. Лекции по химической кинетике : учебное пособие / Б. Я. Брянский. — Саратов : Вузовское образование, 2017. — 101 с. — ISBN 978-5-4487-0040-8. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/66633.html> (дата обращения: 28.03.2022). — Режим доступа: для авторизир. пользователей. - DOI: <https://doi.org/10.23682/66633>

8. Брянский, Б. Я. Лекции по электрохимии : учебное пособие для классического университета / Б. Я. Брянский. — Саратов : Вузовское образование, 2017. — 122 с. — ISBN 978-5-4487-0043-9. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/66635.html> (дата обращения: 28.03.2022). — Режим доступа: для авторизир. пользователей. - DOI: <https://doi.org/10.23682/66635>

### ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. <http://e.lanbook.com> (дата обращения 24.05.2019)
2. [www.iprbookshop.ru](http://www.iprbookshop.ru) (дата обращения 24.05.2019)
3. <http://biblioclub.ru> (дата обращения 24.05.2019)

## Перечень вопросов для поступления в аспирантуру

### 04.06.01 Химические науки

#### по физической химии

1. Характеристические функции. Основные соотношения. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Фазовые переходы 1 и 2 рода. Их отличие.
2. Соотношения Максвелла. Уравнение Клапейрона-Клазиуса и его применение для описания фазовых равновесий.
3. Постулат Планка. Расчет абсолютного значения энтропии и стандартных изменений энтропии и энергии Гельмгольца при 298К.
4. Химический потенциал. Термодинамические функции растворов идеальных газов. Условие фазового равновесия.
5. Давление насыщенного пара над раствором и растворителем. Закон Рауля. Отклонения от закона Рауля. Причины положительного и отрицательного отклонений.
6. Закон действия масс. Математическая запись относительно мольных долей, парциальных давлений и концентраций. Связь между ними. Константа равновесия реакции. Зависимость константы равновесия реакции от температуры.
7. Скорость химической реакции. Порядок реакции. Составление кинетических уравнений и их решение для необратимых реакций 0, 1 и 2 порядков.
8. Обратимые реакции различных порядков. Методы определения порядков реакции.
9. Сложные реакции. Кинетические уравнения параллельных реакций 1 и 2 порядков. Последовательные реакции 1 порядка.
10. Общие положения об элементарных реакциях. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Вывод уравнения Эйринга, ее связь с уравнением Аррениуса. Энтропия и энтальпия активации.
11. Средняя активность, средний коэффициент активности. Теория Дебая-Хюккеля. Ионная атмосфера, ее потенциал и радиус. Предельный закон Дебая-Хюккеля для среднего коэффициента активности.
12. Удельная, эквивалентная и молярная электропроводности растворов электролитов. Предельные подвижности ионов и предельная электропроводность раствора. Числа переноса и методы их определения.

13. Предельная подвижность ионов. Закон Стокса, правило Вальдена-Писаржевского, соотношения Нернста-Эйнштейна и Стокса-Эйнштейна. Зависимость подвижности и электропроводности от концентрации. Электрофоретический и релаксационные торможения.

14. Окислительно-восстановительные полуреакции. Электродный потенциал. Классификация электродов. Электроды первого рода. Электроды второго рода. Хлорсеребряный и каломельный электроды. Редокс-электроды.

15. Классификация электрохимических цепей. Физические цепи. Концентрационные цепи без переноса и с переносом. Простые химические цепи. Элемент Вестона. Свинцовый (кислотный) аккумулятор.

16. Термодинамика Г/Э. Нахождение термодинамических функций реакций, протекающих в Г/Э.

17. Законы Фарадея. Выход вещества по току. Скорость электрохимических процессов. Электрохимическая теория коррозии. Методы защиты от коррозии. ХИТ.

18. Тепловой эффект реакции при постоянных объеме и температуре. Отличие теплового эффекта от теплоты. Теплоемкость. Теплоемкости при  $v=\text{const}$  и  $P=\text{const}$ .

19. Связь максимальной работы, выполняемой системой, с изменением энергии Гиббса и энергии Гельмгольца. Уравнение адиабаты. Уравнение политермы. Частные случаи уравнения политермы (изобара, изотерма, адиабата, изохора).

20. Температурная зависимость теплового эффекта. Уравнение Кирхгоффа. Связь между изменением энтропии и теплотой необратимого и обратимого процессов.