

ПРОГРАММА

вступительного экзамена по специальности

02.00.04 «Физическая химия»

для поступающих на кафедру коллоидной химии

1. Основные понятия и законы термодинамики

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Второй закон термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Неравенство Клаузиуса. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса. Термодинамические потенциалы и характеристические функции.

Критерии термодинамического равновесия систем и самопроизвольности протекания процессов. Фазовые и химические равновесия

Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клайперона-Клаузиуса. Диаграммы состояния. Химические реакции в гетерогенных системах

2. Химическая кинетика и катализ

Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Способы определения скорости реакции. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермический пути активации молекул. Теория активных столкновений. Сечение химических

реакций. Стерический фактор.

Феноменология катализа. Теория промежуточных соединений. Принцип энергетического соответствия. Катализ и равновесие.

Механизмы гетерогенного катализа. Представления об активных центрах. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Роль процессов переноса.

3. Поверхностные явления и адсорбция.

Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации, модулем упругости и другими свойствами вещества.

Условия равновесия межфазных границ: уравнение Неймана; правило Херринга; уравнение Юнга. Краевой угол смачивания. Особенности смачивания шероховатых и гетерогенных поверхностей. Супергидрофобные поверхности.

Капиллярные явления. Закон Лапласа. Влияние кривизны поверхности на давление пара. Уравнение Томсона-Кельвина.

Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.

Изотермы адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Связь между адсорбцией и поверхностным натяжением. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Строение адсорбционных слоев на границе раздела вода – воздух. Связь между уравнениями Гиббса, Ленгмюра и Шишковского. Двумерное давление адсорбционных слоев. Пленки Ленгмюра-Блоджетт.

Образование лиофильных и лиофобных дисперсных систем. Критические эмульсии. Термодинамика мицеллообразования. Конденсационное образование дисперсных систем. Термодинамические основы гомогенного зародышеобразования.

Причины разрушения лиофобных дисперсных систем. Седиментационная и агрегативная устойчивость. Кинетика коагуляции. Факторы стабилизации дисперсных систем. Основы

теории ДЛФО. Структурно-механический барьер.

Электрокинетические явления. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма. Влияние электролитов на электрокинетические явления.

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

Структурообразование в дисперсных системах. Структурно-механические (реологические) свойства дисперсных систем.

Основная литература

1. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии, М., «Высшая школа», 1991.
 2. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ, М., «Химия», 1985.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
- Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М., «Высшая школа». 2007.
- Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. ИД Интеллект. 2011