

КАТЕДРА ФИЗИКОХИМИЯ, ХФ на СУ
(конкурс 2008г.)

ПРОГРАМА

за кандидат-докторантски изпит по специалността
01.05.05 ФИЗИКОХИМИЯ

1. Параметри и уравнение на състоянието. Нулев принцип, температура. Работа и топлина. Първи принцип. Вътрешна енергия. Енталпия. Специфични молни топлемности. Квазистатични процеси. Приложение на първи принцип върху идеалния газ.
2. Втори принцип. Теорема и цикъл на Карно. Абсолютна температурна скала. Ентропия. Ентропия на идеалния газ. Общи условия за равновесие и стабилност, критерии за посоката на процесите.
3. Фундаментални уравнения. Свободна енергия на Хелмхолц и на Гибс. Характеристични функции. Съотношения на Максвел. Термодинамични зависимости за хомогенни еднокомпонентни системи.
4. Многокомпонентни системи. Химически потенциал. Парциални и средни моларни величини. Уравнения на Гибс-Дюхем. Общи условия за механично, термично и химично равновесие в хетерогенни системи. Фазово равновесие, закон на фазите.
5. Топлинни ефекти на фазовите преходи. Уравнения на Кирхов. Фазови преходи от първи и втори род. Изпарение, сублимация, стапяне, полиморфно превръщане. Уравнения на Клаузиус-Клапейрон. Диаграми на състоянието.
6. Междофазова повърхност, повърхностно напрежение, капилярно налягане. Парно налягане на малки капки и в малки мехурчета, уравнение на Томсон-Гибс. Фазообразуване.
7. Многокомпонентни системи. Идеална газова смес. Ентропия на смесване. Идеални течни разтвори. Закон на Хенри, закон за разпределението, закон на Раул. Разреждени разтвори. Осмотично налягане. Понижение точката на кристализация и повишение точката на кипене. Температурна зависимост на разтворимостта.
8. Равновесие течност/пари при двукомпонентни системи; закони на Коновалов. Равновесие кристали/течност при двукомпонентни системи. Фазови диаграми. Построяване и анализ на фазовите диаграми по изменението на свободната енергия на Гибс.
9. Химическа реакция, реакционно число. Химически афинитет, приложение уравнението на Гибс-Хелмхолц. Условия за химично равновесие. Реакционна изотерма. Равновесна константа, изразена чрез налягания,

- концентрации, молни части. Равновесие в хетерогенна система с участието на газове.
10. Температурна зависимост на равновесната константа, реакционна изохора и изобара. Критерии за посоката на спонтанно протичане на химични реакции.
 11. Афинитет и топлинен ефект, теорема на Нернст. Афинитет при реакции между кондензирани фази. Постулат на Планк. Абсолютна стойност на ентропията. Стандартни термодинамични характеристики на химични реакции.
 12. Кинетична теория на идеалния газ. Разпределение на молекулите в обема, заема от газа. Налягане на газа. Брой на ударите на молекулите помежду им и в стената на съда. Среден свободен пробег.
 13. Закон на Максвел за разпределение на скоростите на молекулите. Теорема за равномерното разпределение на енергията по степени на свобода. Класическа теория на топлоемността на газове и твърди тела.
 14. Ентропия и термодинамична вероятност. Формула на Болцман. Статистически характер на втория термодинамичен принцип. Флуктуации на термодинамичните величини.
 15. Реален газ. Смисъл на константите в уравнението на Ван дер Ваалс. Термодинамика на реалните газове. Ефект на Джаул-Томсон. Летливост.
 16. Химична кинетика. Формална кинетика. Реакции от I, II и III порядък. Сложни реакции. Обратими, успоредни, последователни реакции.
 17. Температурна зависимост на скоростта на химичните реакции. Уравнение на Арениус. Активираща енергия. Теория на преходното състояние.
 18. Електропроводност на електролити. Подвижност. Специфична и еквивалентна електропроводност. Преносни числа.
 19. Теория на силните електролити. Радиус на йонната атмосфера. Йонна сила. Активитетни коефициенти.
 20. Електрохимични потенциали. Електродни потенциали. Дифузионен потенциал. Видове електроди.
 21. Термодинамика на галваничните елементи. Електродвижещо напрежение. Приложение уравнението на Гибс-Хелмхолц. Концентрационни галванични елементи. Електрохимични вериги.
 22. Електрохимична поляризация и свръхнапрежение. Електролиза.
 23. Термодинамика на течни повърхности. Метод на Гибс; формула на Бакер; изотерма на Гибс; повърхностноактивни вещества.
 24. Методи за измерване на повърхностното напрежение; метод на Вилхелми. Явления на умокряне: трифазен контактен ъгъл, уравнения на Нойман-Юнг, хистерезисни явления.
 25. Адсорбция. Изотерма на Лангмюир за твърди и течни повърхности. Адсорбция на разтворими ПАВ върху течни повърхности, уравнения на Шишковски и на Фрумкин.
 26. Неразтворими монослоеви: двумерно налягане. Везна на Лангмюир-Адам; уравнение на състоянието.

27. Молекулокинетични свойства на колоидно-дисперсните системи. Брауново движение; уравнение на Айнщайн-Смолуховски - граници на приложимост, критерий на Ланжвен.
28. Дифузия. Общо уравнение на пренос. Закон на Фик. Формула на Айнщайн за дифузионния коефициент. Нестационарна дифузия.
29. Осмотично равновесие; осмотично налягане на полиелектролити. Ефект на Донан. Влияние на йонната сила.
30. Електрически свойства на фазови граници. Двоен електричен слой: теория на Гуи-Чапмен; дебелина на дифузия слой; ϕ_0 -потенциал. Ефект на Щерн.
31. Електрокинетични явления: електроосмоза, електрофореза, потенциал на течение и седиментационен потенциал. Влияние на йонната сила и на специфичната адсорбция. Дзета-потенциал.
32. Термодинамика на тънките течни филми; разклинящо налягане, напрежение на филм, контактен ъгъл филм/менискус.
33. Ван-дер-Ваалс (Лондон)-ови взаимодействия в тънките течни филми: Ван-дер-Ваалс-Хамакорова константа на разклинящото налягане.
34. Електростатични взаимодействия в тънките течни филми; влияние на йонната сила и на ϕ_0 -потенциала върху електростатичното разклинящо налягане.
35. Устойчивост на лиофобни колоиди. Теория на бързата коагулация. Бавна коагулация; ДЛФО теория. Правило на Шулце-Харди.
36. Устойчивост на пени и емулсии: роля на ПАВ; влияние на вискозитета; роля на Гибсовата еластичност; критерий на Шелудко.

ЛИТЕРАТУРА

Конспектът е съставен от програмите на предметите Физикохимия (I и II част) и Колоидна химия и обхваща съдържанието на лекциите, които се четат на студентите от специалност Химия в Софийския университет, като са направени значителни съкращения. За по-голямата част от материала могат да се ползват българските учебници.

- 1) А.Шелудко, Колоидна химия, "Наука и изкуство", София, 1978.
- 2) Е.Соколова, С.Райчева, Физикохимия, "Техника", София, 1983.
- 3) Д.Тотоманов, Физикохимия и колоидна химия, "Наука и изкуство", София
Могат да се ползват и редица учебници за американски, западноевро-пейски и руски университети, като например:
 - 1) P.W.Arkins, Physical Chemistry, *Oxford University Press*, Oxford, 1993 или превод на руски език: П.Эткинс, Физическая химия, т.1-2, Москва, "Мир", 1980.
 - 2) Ф.Даниельс, Р.Олбурти, Физическая химия (превод от английски), "Мир", Москва, 1978.
 - 3) W.J.Moore, Physical Chemistry, *Longman*, London, 1972.
 - 4) А.Зоммерфельд, Термодинамика и статистическая физика (превод от немски), *Изд. иностранной литературы*, Москва, 1955.
 - 5) Е.Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина, Коллоидная химия, *Изд. Московского университета*, Москва, 1982.

- 6) А.Адамсон, Физическая химия поверхностей (превод от английски), “*Мир*”, Москва, 1979.
- 7) Д.А.Фридрихсберг, Курс коллоидной химии, “*Химия*”, Ленинград, 1984.