

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М.ФРАНЦЕВИЧА

ПРОГРАМА
ВСТУПНОГО ІСПИТУ В АСПІРАНТУРУ

Спеціальність 102 «Хімія»
Програма: «Фізична хімія»

Затверджена Вченою радою
ІПМ НАН України
29.06.2016р., протокол № 6

КИЇВ - 2016

В С Т У П

Предмет, завдання та методи фізичної хімії. Основні етапи розвитку фізичної хімії. Загальнонаукове значення фізичної хімії та її використання в розвитку інших природничих наук та промисловості.

ОСНОВНІ УЯВЛЕННЯ КВАНТОВОЇ ТЕОРІЇ

Основні експерименти, які свідчать про корпускулярні властивості електромагнітних хвиль та хвильові властивостей частинок (фотоефект, ефект Комптона, експерименти Девідсона і Джермера.).

Рівняння де Бройля – зв'язок імпульсу з довжиною хвилі, зв'язок енергії з частотою. Рівняння для хвиль де Бройля. Стаціонарне рівняння Шредингера. Вірогідне тлумачення хвильової функції. Співвідношення невизначеності для супряжених координат та імпульсів, для енергії та часу.

Квантування енергії. Гармонічний осцилятор. Зв'язок рішень рівняння Шредингера для гармонічного осцилятора з співвідношенням невизначеності Гейзенберга. Переходи між станами гармонічного осцилятора.

Спін електрону. Механічний кутовий момент електрону. Принцип заборони Паулі.

БУДОВА АТОМІВ

Електронна будова атомів хімічних елементів. Квантові числа: головне, азимутальне, магнітне, спінове. Енергетичні рівні. Основний та збуджений стани. Атомні орбіталі. Полярні діаграми кутових множників хвильових функцій для s-, p- та d- станів.

Багатоелектронні атоми. Застосування принципу заборони до розподілу електронів по орбіталях. Правило Гунда. Електронні конфігурації атомів та Періодичний закон Д.І.Менделєєва.

Спін-орбітальна взаємодія.

БУДОВА МОЛЕКУЛ

Ковалентний зв'язок. Розрахунок молекули водню за методом валентних зв'язків (теорія Гайтлера і Лондона). Іон молекули водню за методом молекулярних орбіталей - лінійної комбінації атомних орбіталей. Молекулярні орбіталі двоатомних молекул з однаковими ядрами, σ - та π -зв'язки.

Квантово-механічне тлумачення багатоатомних молекул за методом молекулярних орбіталей. Принцип максимального перекривання. Гібридизація орбіталей, sp-, sp² - та sp³ - гібридизація. Будова молекул бензолу та інших ароматичних сполук.

Полярність зв'язків. Дипольні моменти молекул. Іонний зв'язок. Молекулярні сили (сили Ван-дер-Ваальса). Водневий зв'язок.

ЕЛЕМЕНТАРНІ ПРОЦЕСИ

Випромінювання і поглинання світла атомами та молекулами. Правило частот Бора. Спектри поглинання двоатомних молекул. Електронна, коливальна та оберտальна складові енергії. Ангармонійність коливань, потенціальні криві двоатомних молекул. Спектри поглинання багатоатомних молекул. Комбінаційне розсіювання світла. Індуковане випромінювання, лазери.

БУДОВА ТВЕРДИХ ТІЛ

Міжатомна взаємодія та сили зв'язку у твердому тілі. Хімічний зв'язок та металічний стан речовини. Перехідні метали. Ковалентні та іонні тіла. Молекулярні кристали. Кристали з водневим зв'язком. Цикл Борна-Габера. Експериментальні методи дослідження природи та міцності хімічного зв'язку.

Будова кристалів. Трансляційна симетрія. Елементи симетрії кристалів. Елементарні кристалічні структури. Сингонії - кубічна, гексагональна та інші. Гратка Браве. Індеси Мілера. Точкові просторові групи. Особливості поширення хвиль у періодичних структурах. Закон Вульфа-Брегга. Обернена гратка. Анізотропія властивостей кристалів.

Електрони в металах. Модель вільних електронів – теорія Зомерфельда. Основні поняття зонної теорії твердих тіл.

Дефекти в кристалах. Точкові дефекти, їх утворення та дифузія. Домішкові атоми. Заряджені і незаряджені дефекти. Нестехіометрія. Утворення вакансій при введенні домішкових атомів. Компенсація заряду. Аморфні тверді тіла. Склополімери. Рідкі кристали.

Дефекти і фізико-хімічні властивості твердих тіл. Природа активного стану твердих тіл. Методи активування твердофазних реагентів.

ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки. Внутрішня енергія. Ентальпія. Теплоємність. Рівняння стану та внутрішня енергія ідеального газу. Тепловий ефект хімічної реакції. Залежність теплового ефекту від температури, формули Кірхгофа.

Другий закон термодинаміки. Ентропія. Її зміни в оборотних та необоротних процесах. Термодинамічна шкала температур.

Постулат Планка. Абсолютна величина ентропії.

Енергія Гельмгольца та максимальна робота ізотермічного процесу.

Енергія Гіббса та максимальна корисна робота ізотермічного процесу. Рівняння Гіббса – Гельмгольца.

Термодинамічний принцип рівноваги, його різні форми – для ізольованої системи, рівноваги при постійних об'ємі та температурі, постійних тиску та температурі.

Термодинамічні потенціали та характеристичні функції.

ТЕРМОДИНАМІКА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Розчини. Парціальні мольні величини. Хімічний потенціал. Рівняння Гіббса – Дюгема, ідеальні та гранично розбавлені розчини. Термодинаміка суміші реальних газів. Реальні газові суміші. Леткість. Реальні рідкі розчини. Активність, коефіцієнт активності, стандартизація активності.

Основні модельні теорії розчинів неелектролітів, теорії регулярних розчинів, решіткові теорії розчинів. Основи теорії асоційованих розчинів неелектролітів.

ГЕТЕРОГЕННІ РІВНОВАГИ

Гетерогенна рівновага. Фази, компоненти. Правило фаз Гіббса. Однокомпонентні системи. Критичний стан, критичні параметри. Агрегатні перетворення. Рівняння Клаузіуса – Клайперона. Енантіотропні та монотропні перетворення.

Двокомпонентні системи. Розчинність газів та твердих тіл в рідинах. Рівновага розчин – насичена пара. Термодинамічне обґрунтування законів Коновалова та законів Вревського. Діаграми стану систем з конденсованими фазами. Типи нонваріантних рівноваг у подвійних системах. Основні типи діаграм стану подвійних систем: системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів; системи з розшаруванням; системи евтектичного типу; системи перитектичного типу. Їх зв'язок з концентраційно-температурними залежностями термодинамічних потенціалів фаз. Системи з поліморфізмом компонентів. Системи з проміжними фазами, що плавляться конгруентно або інконгруентно.

Уявлення про геометричне представлення діаграм стану трикомпонентних систем. Концентраційний трикутник. Зображення складу на трикутнику складів.

Стабільні та метастабільні фази. Основні принципи фізико-хімічного аналізу за Курнаковим. Фази Курнакова. Бертоліди та дальтоніки. Тверді розчини заміщення, проникнення, віднімання. Упорядковані тверді речовини. Електронні сполуки, фази проникнення (вкорінення).

Методи дослідження термодинамічних властивостей твердих тіл: калориметрія, метод виміру тиску парів, метод електрорушійних сил.

ХІМІЧНІ РІВНОВАГИ

Стандартна енергія Гіббса, реакції та константа рівноваги. Закон діючих мас. Рівновага в газових сумішах та рідких розчинах. Хімічні рівноваги в гетерогенних системах. Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу. Рівняння Вант – Гоффа для залежності константи рівноваги від температури.

ОСНОВИ СТАТИСТИЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Мікростани та макростани. Фазовий простір. Статистичний характер другого закону термодинаміки. Ентропія та термодинамічна вірогідність, формула Больцмана. Закони розподілу Максвелла – Больцмана. Статистики Бозе – Енштейна та Фермі – Дірака.

Статистична сума по станах. Розрахунок сум по станах для поступального, коливального та обертового рухів. Обчислення термодинамічних функцій газів через суми по станах. Представлення констант рівноваги через статистичні суми по станах.

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Поверхневий шар. Міжфазний натяг. Умови термодинамічної рівноваги поверхневого шару та об'ємних фаз. Адсорбція на границі розподілу фаз. Адсорбційна формула Гіббса.

Електричні властивості поверхні. Подвійний електричний шар. Формули Ліппмана. Електрокапілярні криві. Потенціал нульового заряду.

ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА КАТАЛІЗ

Швидкість реакції. Основний постулат хімічної кінетики. Кінетичні рівняння простих реакцій. Оборотної реакції. Зв'язок констант швидкості з константою рівноваги. Послідовні реакції. Залежність констант швидкості від температури. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Передекспотенціальний множник.

Гетерогенні реакції. Стадії гетерогенних процесів. Швидкість гетерогенних реакцій, кінетична та дифузійна області. Дифузійна кінетика. Дифузійний шар. Дифузія об'ємна, в порах, ксудсенівська.

Каталітичні реакції. Загальні властивості каталізаторів. Класифікація каталітичних реакцій. Основні типи гомогенного каталізу. Кисотно-основний каталіз.

Гетерогенний каталіз. Основні кінетичні закономірності гетерогенних каталітичних реакцій. Значення адсорбції в гетерогеннокаталітичних реакціях.

РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Електролітична дисоціація. Теорія Арреніуса. Міжйонні взаємодії в розчинах електролітів. Активність іонів. Теорія Дебая – Гюккеля. Сольватація іонів та молекул. Теорія електролітичної дисоціації М.А.Ізмайлова. Кисотно-основні рівноваги в розчинах. Кислотність розчинів (рН).

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Електрохімічний елемент. Електрорушійна сила. Електрохімічний потенціал та загальні умови рівноваги на межі електрод – розчин. Термодинаміка гальванічних елементів. Типи електродів та електрохімічних елементів. Вольта-потенціал. Хімічні та реальні активності іонів. Потенціометричні методи дослідження.

НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ

Електроліз. Закони Фарадея. Кінетика електродних процесів. Стадії нерівноважного процесу. Основні типи поляризації електродів. Концентраційна поляризація. Перенапруга. Теорія дифузійної перенапруги без урахування та з урахуванням конвекції. Реакційна (хімічна) перенапруга, основи теорії. Фазова перенапруга. Електрохімічна перенапруга.

Перенапруга водню. Теорія, обґрунтування рівняння Тафеля. Перенапруга кисню, механізм та кінетика. Перенапруга металів.

Полярографія. Хімічні джерела струму. Електросинтез, електрокаталіз. Корозія металів.

Рекомендована література

Основна

1. **Эткинс П., Дж. де Паула.** Физическая химия. Равновесная термодинамика. – М.: Мир, 2007. – т. 1 – 494 с.
2. **Эткинс П.** Физическая химия в 2 т. – М.: Мир, 1980. – т. 1 – 580 с.; т. 2 – 584 с.
3. **Даниэльс Ф., Олберти Р.А.** Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 646 с.
4. **Ковальчук Є.П., Решетняк О.В.** Фізична хімія. – Львів: ВЦ ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
5. Курс физической химии /под ред. **Я.И. Герасимова**, в 2 т., М.: Химия, т. I –1970. – 592с.; т. II – 1973. – 623с.
6. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
7. **Китель Ч.** Введение в физику твердого тела. – М.:Мир, 1990, – 216 с.
8. **Вест А.** Химия твердого тела. В 2-х частях. Москва. Мир 1988. - Ч.1 – 560 с. Ч.2 – 336 с.
9. **Хенней Н.** Химия твердого тела. М.: Мир, 1974. - 382с.
10. Физическая химия /под ред. **К.С. Краснова**, в 2 т. – М.: Высшая школа, 2001. – т. 1 – 512 с.; т. 2 – 319 с.
11. **Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А.** и др. Основы физической химии. Теория и задачи. – М.: Экзамен, 2005. –478 с.
12. **Кудряшов И.В., Киселева Е.В., Каретников Г.С.** Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1985. – 456 с.

Додаткова

1. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей. – М., Мир, 1979. – 568с.
2. **Білий О.В.** Фізична хімія. – Київ: ЦНЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 364 с.
3. **Волькенштейн М.В.** Энтропия и информация. М.: Наука, 1986. – 192 с.
4. **Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.** Электрохимия. – М.: Высшая школа, 1987. – 296 с.
5. **Еремин Е.Н.** Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1978. – 387 с.
6. **Еремин Е.Н.** Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1978. – 387 с.
7. **Еремин Н.А.** Элементы газовой электрохимии. – М.: Изд. МГУ, 1968. – 212с.
8. **Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.** Физическая химия. – М.: Металлургия, 2001. – 688 с.
9. **Карапетьянц М.Х.** Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 576 с.
10. **Матвеев А.Н.** Атомная фізика. Москва. Высшая школа. 1989. – 439 с.
11. **Мелвин-Хьюз Э.А.** Физическая химия, кн. 1-2. М.: Изд. иностр. лит., 1962.
12. **Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.** Теория валентности. М. : Мир, 1968.
13. **Найдич Ю.В.** Контактные явления в металлических расплавах. – Киев: Наук.Думка. 1972. – 196с.
14. **Полторак О.М.** Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991.
15. **Пригожин И., Кондепуди Д.** Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. – 462 с.
16. **Роїк О.С., Усенко Н.І.** Фізична хімія. Основи термодинаміки. – К.: ВПЦ “Київський університет”, 2010. – 250 с.
17. **Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А.** Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 424с.
18. **Смирнова Н.А.** Методы статистической термодинамики в физической химии. – М., Высшая школа, 1982. – 456 с.
19. **Степанов Н. Ф.** Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001 – 519 с.
20. **Товбин М.В.** Физическая химия. – К.: Вища школа, 1975. – 488 с.
21. **Томас Дж., Томас У.** Гетерогенный катализ. – М., Мир, 1989. – 452с.
22. **Хайнике Т.** Трибохимия. – М., Мир, 1987. – 582 с.
23. **Хэйли Э., Джонсон Э. А.** Радиационная химия. – М., Атомиздат, 1974. – 415с.
24. **Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.** Курс химической кинетики. – М., Высшая школа, 1984. – 463с.
25. **Яцимирський В.К.** Фізична хімія рівноважних систем. – К.: ВПЦ КУ, 1992. – 110с.
26. **Яцимирський В.К.** Фізична хімія. – К.: Перун, 2007. – 512с.
27. Практикум по физической химии. // Под ред. **Горбачева С.В.** – М.: Высшая школа, 1974.