



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

**ВІДДІЛЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЇ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН
ІНСТИТУТУ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л. М. ЛИТВИНЕНКА**

УХВАЛЕНО

Рішення Вченої ради Відділення фізико-хімії
горючих копалин Інституту фізико-
органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М.
Литвиненка НАН України
(протокол № 13 від 31. 12. 2016 р.)

ЗАТВЕРДЖЕНО

Директор
Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України

к. х. н., с. н. с.

Г. Г. МІДЯНА

«31» грудня 2020 р.

М. П.



ПРОГРАМА

ВСТУПНОГО ІСПИТУ ДО АСПІРАНТУРИ ЗІ СПЕЦІАЛЬНОСТІ 102 «ХІМІЯ»

**ВІДДІЛЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЇ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН ІНСТИТУТУ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ
ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ ім. Л. М. ЛИТВИНЕНКА НАН УКРАЇНИ**

ВСТУП

Основою даної програми–мінімуму є дисципліни:

- будова речовини
- хімічна термодинаміка
- теорія поверхневих явищ
- електрохімічні процеси
- теорія кінетики хімічних реакцій та каталіз

I. БУДОВА РЕЧОВИНИ

1.1. Основи класичної теорії хімічної будови речовини

Основні положення класичної теорії хімічної будови. Структурна формула і граф молекули. Ізомерія. Конформації молекул. Зв'язок між будовою та властивостями молекул.

1.2. Фізичні основи будови молекул речовини

Механічна модель молекули. Потенціали парних взаємодій.

Загальні принципи квантово–механічного опису молекулярних систем. Стаціонарне рівняння Шредінгера для вільної молекули. Адіабатичне наближення. Електронне хвильове рівняння.

Електронна будова атомів і молекул. Одноелектронне наближення. Атомні та молекулярні орбіталі. Електронні конфігурації і терми атомів. Правило Хунда. Електронна густина. Розподіл електронної густини в двоатомних молекулах.

Інтерпретація будови молекул на основі орбітальних моделей та дослідження розподілу електронної густини. Локалізовані молекулярні орбіталі. Гібридизація.

1.3. Електричні та магнітні властивості молекул речовини

Дипольний момент молекул та їх здатність до поляризації. Магнітний момент молекул. Ефекти *Штарка* та *Зеємана*. Магнітно–резонансні методи дослідження будови молекул речовини. Хімічний зсув. Оптичні спектри молекул. Імовірності переходів та правила відбору при переходах між різними квантовими станами молекул. Зв'язок між спектрами молекул речовини та їх будовою.

1.4. Міжмолекулярні взаємодії молекул речовини

Основні складові міжмолекулярних взаємодій. Молекулярні комплекси. Молекули Ван-дер-ваальса. Кластери атомів і молекул речовини. Водневий зв'язок.

1.5. Основні результати і закономірності в будові молекул речовини

Будова молекул простих та координаційних неорганічних сполук. Поліядерні комплексні сполуки. Будова основних типів органічних та елементоорганічних сполук. Сполуки включення. Полімери і біополімери.

II. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

2.1. Основні поняття і закони термодинаміки

Основні поняття термодинаміки: ізольовані і відкриті системи, рівноважні і нерівноважні системи, термодинамічні змінні, температура, інтенсивні та екстенсивні змінні. Рівняння стану. Теорема про відповідність станів.

Перший закон термодинаміки. Теплота, робота, внутрішня енергія, ентальпія, теплоємність. Закон *Гесса*. Стандартні стани і стандартні теплоти хімічних реакцій. Залежність теплового ефекту реакції від температури. Формула *Кірхгофа*. Таблиці стандартних термодинамічних величин та їх використання в термодинамічних розрахунках.

Другий закон термодинаміки. Ентропія та її вимірювання в зворотніх і незворотніх процесах. Теорема *Карно–Клаузіуса*.

Фундаментальне рівняння *Гіббса*. Характеристичні функції. Енергія *Гіббса*. Енергія *Гельмгольца*. Рівняння *Максвела*. Рівняння рівноваги та критерії самовільного проходження процесів.

Рівняння *Гіббса–Гельмгольца*. Робота і теплота хімічного процесу. Хімічні потенціали.

Хімічна рівновага. Закон діючих мас. Різні види констант швидкості та зв'язок між ними. Ізотерма *Вант–Гоффа*. Рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Розрахунки констант рівноваги хімічних реакцій з використанням таблиць стандартних значень термодинамічних функцій. Приведена енергія *Гіббса* та її використання для розрахунків хімічних рівноваг. Рівновага в полі зовнішніх сил. Повні потенціали.

2.2. Елементи статистичної термодинаміки

Мікро- і макростани хімічних систем. Фазові G - і m -простори. Ергодична гіпотеза. Термодинамічна ймовірність та її зв'язок з ентропією. Розподіл *Максвела–Больцмана*.

Статистичні середні значення макроскопічних величин. Ансамблі *Гіббса*.

Канонічна функція розподілу *Гіббса*. Сума за станами як статистична характеристична функція. Статистичні вирази для основних термодинамічних функцій. Молекулярна сума за станами і сума за станами макроскопічної системи. Поступальна, обертальна, електронна і коливальна суми за станами. Статистичний розрахунок ентропії. Постулат *Планка* і абсолютна ентропія.

Розрахунок констант рівноваги хімічних реакцій в ідеальних газах за методом статистичної термодинаміки. Статистична термодинаміка реальних систем. Потенціали міжмолекулярної взаємодії та конфігураційний інтеграл для реального газу.

2.3. Розчини. Фазові рівноваги

Різноманітні типи розчинів. Способи вираження складу розчинів. Ідеальні розчини, загальна умова ідеальності розчинів. Тиск насиченої пари рідких розчинів, закон *Рауля*. Неідеальні розчини та їх властивості. Метод активностей. Коефіцієнти активності та їх визначення.

Стандартні стани при визначенні хімічних потенціалів компонент розчинів. Симетрична і несиметрична системи відліку.

Колігативні властивості розчинів. Зміна температури замерзання розчинів, кріоскопія. Зонна плавка. Осмотичні явища. Парціальні мольні величини, їх визначення для бінарних систем. Рівняння *Гіббса–Дюгема*.

Функція змішування для ідеальних і неідеальних розчинів. Гранично розведені розчини, атермальні і регулярні розчини, їх властивості.

Гетерогенні системи. Поняття “компонент”, “фаза”, “ступінь свободи”. Правило фаз *Гіббса*.

Однокомпонентні системи. Діаграми стану води, сірки, фосфору та вуглецю. Фазові переходи першого роду. Рівняння *Клапейрона–Клаузиуса*.

Двокомпонентні системи. Різноманітні діаграми стану двокомпонентних систем. Рівновага “рідина–пара” в двокомпонентних системах. Закони *Гіббса–Коновалова*. Азеотропні суміші.

Фазові переходи другого роду. Рівняння *Еренфеста*.

Трикомпонентні системи. Трикутник *Гіббса*. Діаграми плавкості трикомпонентних систем.

2.4. Адсорбція і поверхневі явища

Адсорбція. Адсорбент, адсорбат. Види адсорбції. Структура поверхні і пористість адсорбента. Локалізована і делокалізована адсорбція. Мономолекулярна і полімолекулярна адсорбція. Динамічний характер адсорбційної рівноваги.

Ізотерми та ізобари адсорбції. Рівняння *Генрі*. Константа адсорбційної рівноваги. Рівняння *Ленгмюра*. Адсорбція з розчинів.

Хроматографія, її типи (*газова, рідинна, протиточна, і інш.*)

Поверхня розділу фаз. Вільна поверхнева енергія, поверхневий натяг, надлишкові термодинамічні функції поверхневого шару. Зміна поверхневого натягу на границі “рідина–пара” залежно від температури.

Зв'язок між вільною поверхневою енергією та теплотою сублимації (правило *Стефана*), а також модулем пружності та іншими властивостями речовини.

Ефект *Рейндера*: зміна міцності та пластичності твердих тіл в результаті зниження їх поверхневої енергії.

Капілярні явища. Залежність тиску пари від кривизни поверхні рідини. Капілярна конденсація. Залежність розчинності від кривизни поверхні частинок, які розчиняються (закон *Гіббса–Оствальда–Фрейндліха*).

2.5. Електрохімічні процеси

Розчини електролітів. Іон–дипольна взаємодія як основний процес, який визначає стійкість розчинів електролітів. Коефіцієнти активності в розчинах електролітів. Середня активність і середній коефіцієнт активності, їх зв'язок з активністю окремих іонів. Основні положення теорії *Дебая–Хюккеля*. Потенціал іонної атмосфери.

Умови електрохімічної рівноваги на границі розподілу фаз і в електрохімічному колі. Термодинаміка гальванічного елемента. Електрорушійна сила, її вираження через енергію *Гіббса* реакції в елементі. Рівняння *Нернста* і *Гіббса–Гельмгольца* для рівноважного електрохімічного кола. Поняття електродного потенціалу. Визначення коефіцієнтів активності на основі вимірювань *ЕРС* гальванічного елемента.

Електропровідність розчинів електролітів, питома і еквівалентна електропровідності. Числа переносу, рухливість іонів та закон *Кольрауша*. Електрофоретичний та релаксаційні ефекти.

III. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

3.1. Хімічна кінетика

Основні поняття хімічної кінетики. Прості та складні реакції, молекулярність і швидкість простої реакції. Основний постулат хімічної кінетики. Способи визначення швидкості реакції. Кінетичні криві. Кінетичні рівняння. Константа швидкості та порядок реакції. Реакції змінного порядку.

Феноменологічна кінетика складних хімічних реакцій. Принцип незалежності елементарних стадій. Кінетичні рівняння для зворотніх, паралельних і послідовних реакцій. Квазістаціонарне наближення. Метод *Боденштейна–Тьомкіна*. Кінетика гомогенних каталітичних і ферментативних реакцій. Рівняння *Міхаеліса–Ментен*.

Ланцюгові реакції. Кінетика нерозгалужених і розгалужених ланцюгових реакцій. Кінетичні особливості розгалужених ланцюгових реакцій. Граничні явища в розгалужених ланцюгових реакціях. Період індукції. Тепловий вибух.

Макрокінетика. Роль дифузії в кінетиці гетерогенних реакцій. Кінетика гетерогенних каталітичних реакцій. Режими проходження реакцій (кінетична і зовнішня кінетична області, області зовнішньої і внутрішньої дифузії).

Залежність швидкості реакції від температури. Рівняння *Арреніуса*. Енергія активації та способи її визначення.

Елементарні акти хімічних реакцій та фізичний зміст енергії активації. Термічний і нетермічний шляхи активації молекул. Обмін енергією (поступальною, обертальною та коливальною) при зіткненнях молекул. Час релаксації в молекулярних системах.

Теорія активних зіткнень. Переріз хімічних реакцій. Формула *Траутца–Льюїса*. Розрахунок передекспоненційного множника за молекулярними константами. Стеричний фактор.

Теорія перехідного стану (активованого комплексу). Поверхня потенційної енергії. Шлях і координата реакції. Статистичний розрахунок константи швидкості. Енергія та ентропія активації. Використання молекулярних констант при розрахунку константи швидкості.

Типи хімічних реакцій. Мономолекулярні реакції в газах, схема *Ліндемана–Хрістіансена*. Теорія *РРКМ*. Бімолекулярні і тримолекулярні реакції, залежність передекспоненційного множника від температури.

Реакції в розчинах, вплив розчинника і заряду частинок, які вступають в реакцію. Клітковий ефект і сольватація.

Фотохімічні та радіаційно–хімічні реакції. Елементарні фотохімічні процеси. Зміна фізичних і хімічних властивостей молекул при електронному збудженні. Квантовий вихід. Закон *Ейнштейна–Штарка*.

Електрохімічні реакції. Подвійний електричний шар. Модельні уявлення про структуру подвійного електричного шару. Теорія *Гуї–Чапмена–Грема*.

Електрокапілярні явища, рівняння *Лінпмана*.

Швидкість і стадії електродного процесу. Поляризація електродів. Полярографія. Струм обміну та перенапруга. Залежність швидкості стадії розряду від будови подвійного шару.

Хімічні джерела струму, їх види. Електрохімічна корозія. Методи захисту від корозії.

3.2. Каталіз

Класифікація каталітичних реакцій та каталізаторів. Теорія проміжних сполук в каталізі, принцип енергетичної відповідності.

Гомогенний каталіз. Кислотно–основний каталіз. Кінетика і механізм реакцій специфічного кислотного каталізу. Функції кислотності *Гаммета*. Кінетика і механізм реакцій загального кислотного каталізу. Рівняння *Бренстеда*. Кореляційні рівняння для енергій активації і теплот реакції. Специфічний та загальний основний каталіз. Нуклеофільний та електрофільний каталіз.

Каталіз металокомплексними сполуками. Гомогенні реакції гідрування, їх кінетика та механізми.

Ферментативний каталіз. Адсорбційні та каталітичні центри ферментів. Активність і субстратна селективність ферментів. Коферменти. Механізми ферментативного каталізу.

Гетерогенний каталіз. Визначення швидкості гетерогенної каталітичної реакції. Питома та атомна активності. Селективність каталізатора. Роль адсорбції в кінетиці гетерогенних каталітичних реакцій. Неоднорідність поверхні каталізаторів, нанесені каталізатори. Енергія активації гетерогенних каталітичних реакцій.

Сучасні теорії функціонування гетерогенних каталізаторів.

Основні промислові каталітичні процеси.

ЛІТЕРАТУРА:

ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА ДО РОЗДІЛУ I: БУДОВА РЕЧОВИНИ

- [1] Вилков Л. В., Пентин Ю. А. *Физические методы исследования в химии* // Москва: Изд-во МГУ. ч. 1: 1987; ч. 2: 1989.
- [2] Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. *Теория строения молекул* // Ростов-на-Дону: "Феникс", 1997.
- [3] Степанов Н. Ф. *Квантовая механика и квантовая химия* // Москва: Мир, Изд-во МГУ, 2001.
- [4] Фларри Р. *Квантовая химия* // Москва: Мир, 1985.

ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА ДО РОЗДІЛУ I: БУДОВА РЕЧОВИНИ

- [1] Бейдер Р. *Атомы в молекулах* // Москва: Мир, 2001.
- [2] Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. *Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений* / Итоги науки и техники / Кристаллохимия // Москва: ВИНТИ, 1986.
- [3] Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. *Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций* // Москва: Химия, 1986.

ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА ДО РОЗДІЛУ II: ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

- [1] Полторак О. М. *Термодинамика в физической химии* // Москва: Высш. школа, 1991.
- [2] Пригожин И., Кондепуди Д. *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур* // Москва: Мир, 2002.
- [3] Смирнова Н. А. *Методы статистической термодинамики в физической химии* // Москва: Высш. школа, 1982.

ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА ДО РОЗДІЛУ II: ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

- [1] Агеев Е. П. *Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах* // Москва: Изд-во МГУ, 1999.
- [2] Адамсон А. *Физическая химия поверхностей* // Москва: Мир, 1979.
- [3] Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия* // Москва: Химия, 2001.
- [4] Даниэльс Ф., Олберти Р. *Физическая химия* // Москва: Мир, 1978.

[5] Дуров В. А., Агеев Е. П. *Термодинамическая теория растворов неэлектролитов* // Москва: Изд-во МГУ, 1987.

[6] Хаазе Р. *Термодинамика необратимых процессов* // Москва: Мир, 1967.

[7] Эткинс Н. *Физическая химия* / т. т. 1, 2. // Москва: Мир, 1980.

ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА ДО РОЗДІЛУ III: КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

[1] Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. *Введение в электрохимическую кинетику* // Москва: Высш. школа, 1983.

[2] Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. *Химическая кинетика* // Москва: Химия, 2000.

[3] Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. *Курс химической кинетики* // Москва: Высш. школа, 1984.

ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА ДО РОЗДІЛУ III: КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

[1] Панченков Г. М., Лебедев В. П. *Химическая кинетика и катализ* // Москва: Химия, 1985.