

Національна академія наук України  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

ЗАТВЕРДЖЕНО  
на засіданні Вченої ради ІЗНХ  
ім. В.І. Вернадського НАН України  
протокол № 4 від 11.04.2017.

Директор Інституту  
член-кореспондент НАН України  
\_\_\_\_\_ В.І. Пехньо

## **ПРОГРАМА**

підготовки до кандидатського екзамену за спеціальністю 102. Хімія,  
спеціалізація 02.00.04 – “Фізична хімія” в ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України

Київ  
2017 р.

## ПЕРЕДМОВА

Кандидатський екзамен за спеціальністю є невід'ємною частиною державної атестації наукових та науково-педагогічних кадрів.

Запропонована програма-мінімум кандидатського екзамену за спеціальністю "Фізична хімія" відбиває сучасний стан цієї галузі хімії та містить її найважливіші розділи, знання яких необхідне висококваліфікованому фахівцеві.

Особа, що екзаменується, повинна показати високий рівень теоретичної та професійної підготовки, знання загальних концепцій і методологічних питань фізичної хімії, історії її формування та розвитку, глибоке розуміння основних розділів фізичної хімії, а також вміння застосовувати свої знання для розв'язання дослідницьких та прикладних задач.

Програма є першою частиною кандидатського екзамену за спеціальністю «фізична хімія». Спеціалізована рада розробляє додаткову програму, що тематично відповідає профілю підготовленої до захисту дисертаційної роботи.

## ВСТУП

В основі цей програми є такі дисципліни: вчення про структуру речовини, хімічна термодинаміка, теорія поверхневих явищ, теорія кінетики хімічних реакцій, теорії каталізу.

### 1. СТРУКТУРА РЕЧОВИНИ

#### 1.1. Основи класичної теорії хімічної будови.

Основні положення класичної теорії хімічної будови. Структурні формули і графи молекул. Ізомерія. Конформації молекул. Взаємозв'язок структури і властивостей молекул.

#### 1.2. Фізичні основи вчення про структуру молекули

Механічна модель молекули. Потенціали парних взаємодій. Методи молекулярної механіки і молекулярної динаміки при аналізі будови молекул.

Загальні принципи квантово-механічного опису молекулярних систем. Стационарне рівняння Шредінгера для вільної молекули. Адіабатичне наближення. Електронне хвильове рівняння. Потенційні криві і поверхні потенційної енергії. Їх загальна структура і різні типи. Рівноважні конфігурації молекул. Структурна ізомерія. Оптичні ізомери. Коливання молекул. Нормальні коливання, амплітуди і частоти коливань, частоти основних коливальних переходів. Коливання з великою амплітудою.

Обертання молекул. Різні види молекулярних дзиг. Поворотні рівні енергії.

Електронна структура атомів і молекул. Одноелектронне наближення. Атомні і молекулярні орбіталі. Електронні конфігурації терми атомів. Правило Хунда. Електронна густина. Розподіл електронної густини в двоатомних молекулах. Кореляційні орбітальні діаграми. Теорема Купманса. Обмеження застосування одноелектронного наближення.

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

Електронна кореляція в атомах і молекулах, її прояв у властивостях молекул. Метод конфігураційної взаємодії.

Уявлення про заряди на атомах та порядок зв'язків. Різні методи виділення атомів у молекулах. Кореляції дескрипторів електронної будови та властивостей молекул. Індeksi реакційної здібності. Теорія граничних орбіталей.

#### 1.3. Симетрія молекулярних систем

Точкові групи симетрії молекул. Поняття про представлення груп і характери представлень. Загальні властивості симетрії хвильових функцій і потенційних поверхонь молекул. Класифікація квантових станів атомів та молекул за симетрією. Симетрія атомних і молекулярних орбіталей, s- та p- орбіталі.  $\pi$ -електронне наближення.

Вплив симетрії рівноважної конфігурації ядер на властивості молекул та їх динамічну поведінку. Орбітальні кореляційні діаграми. Збереження орбітальної симетрії при хімічних реакціях.

#### 1.4. Електричні та магнітні властивості

Дипольний момент і поляризованість молекул. Магнітний момент і магнітна сприйнятливність. Ефекти Штарка та Зеемана. Магнітно-резонансні методи дослідження будови молекул. Хімічний зсув.

Оптичні спектри молекул. Ймовірність переходів та правила відбору при переходах між різними квантовими станами молекул. Взаємозв'язок спектрів молекул з їх будовою. Визначення структурних характеристик молекул із спектроскопічних даних.

#### 1.5. Міжмолекулярні взаємодії

Основні компоненти міжмолекулярних взаємодій. Молекулярні комплекси. Ван-дер-ваальсові взаємодії. Кластери атомів і молекул. Водневий зв'язок. Супрамолекули та супрамолекулярна хімія.

#### 1.6. Основні результати та закономірності в будові молекули

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

#### 1.7. Структура конденсованих фаз

Структурна класифікація конденсованих фаз.

Ідеальні кристали. Кристалічна ґратка та кристалічна структура. Реальні кристали. Типи дефектів у реальних кристалах. Кристали з неповною впорядкованістю. Доменні структури.

Симетрія кристалів. Кристалографічні точкові групи симетрії, типи ґраток, сингонії. Уявлення про просторову групу кристалів. Індеси кристалографічних граней.

Атомні, іонні, молекулярних та інші види кристалів. Ланцюгові, касадні та шаруваті структури. Структура твердих розчинів. Впорядковані тверді розчини. Аморфні речовини. Особливості структури полімерних фаз.

Метали та напівпровідники. Зонна структура енергетичного спектра кристалів. Поверхня Фермі. Різні види провідності. Коливання в кристалах. Фонони.

Рідини. Миттєва та коливально-усереднена структура рідини. Асоціати та кластери в рідинах. Флуктуації та кореляційні функції. Структура простих рідин. Розчини неелектролітів. Структура води і водних розчинів. Структура рідких електролітів.

Міцеллоформування і структура міцел. Мезофази. Пластичні кристали. Рідкі кристали (нематичні, смектичні, холестеричні та інші).

#### 1.8. Поверхня конденсованих фаз

Особливості будови поверхні кристалів та рідин, структура границь і розділу конденсованих фаз. Молекули і кластери на поверхні. Структура адсорбційних шарів.

## 2. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

### 2.1. Основні поняття і закони термодинаміки

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

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 Кирхгофа. Таблиці стандартних термодинамічних значень і їх використання в термодинамічних розрахунках.

Другий закон термодинаміки. Ентропія і її зміни в зворотних і незворотних процесах. Теорема Карно–Клаузіуса. Різні шкали температур.

Фундаментальні рівняння Гіббса. Характеристичні функції. Енергія Гіббса, енергія Гельмгольца. Рівняння Максвелла. Умови рівноваги і критерії спонтанного перебігу процесів.

Рівняння Гіббса – Гельмгольца. Робота і теплота хімічного процесу. Хімічний потенціал. Хімічна рівновага. Закон діючих мас. Різні види констант рівноваги і відносини між ними. Ізотерма Вант-Гоффа. Рівняння ізобари і ізохори хімічної реакції. Розрахунки констант рівноваги хімічних реакцій за допомогою таблиць стандартних значень термодинамічних функцій. Приведена енергія Гіббса і її використання для обчислення 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 і її зв'язок з ентропією. Розподіл Максвелла – Больцмана. Статистичні середні значення макроскопічних величин. Ансамблі Гіббса. Мікроканонічні і канонічні розподіли. Розрахунок числа станів у квазікласичному наближенні.

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

Розрахунок константи рівноваги хімічних реакцій в ідеальних газах методом статистичної термодинаміки. Статистична термодинаміка реальних систем. Потенціали міжмолекулярних взаємодій та конфігураційний інтеграл для реального газу.

Розподіл Бозе – Ейнштейна та Фермі – Дирака. Вироджений ідеальний газ. Електрони в металах. Рівень Фермі. Статистична теорія Ейнштейна ідеального кристала, теорія Дебая. Точкові дефекти кристалічних ґраток. Рівноважні та нерівноважні дефекти. Обчислення сум за станами для кристалів з різними точковими дефектами. Нестехіометричні сполуки та їх термодинамічний опис.

## 2.3. Елементи термодинаміки незворотніх процесів

Основні положення термодинаміки нерівноважних процесів. Локальна рівновага. Флуктуації. Функція дисипації. Потоки і сили. Швидкість виробництва ентропії. Залежність швидкості виробництва ентропії узагальнених потоків і сил. Відношення взаємності Онсагера. Стаціонарний стан системи та теорема Пригожина.

Термодифузія та її опис у нерівноважній термодинаміці. Рівняння Чепмена – Энскоґо.

## 2.4. Розчини. Фазові рівноваги.

Різні типи розчинів. Способи опису складу розчинів. Ідеальні розчини, загальна умова стану 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 компонентів розчинів. Симетрична та несиметрична системи відліку.

Колігативні властивості розчинів. Зміна температури заморожування розчинів, кріоскопія. Зонне плавлення. Осмотичні явища. Парціальні мольні значення, їх визначення для бінарних систем. Рівняння Гіббса – Дюгема.

Функція змішування для ідеальних та неідеальних розчинів. Надзвичайно розведені розчини, атермальні та регулярні розчини, їх властивості.

Гетерогенні системи. Компонент, фаза, ступінь свободи. Правило фаз Гіббса.

Однокомпонентні системи. Діаграми стану води, сірки, фосфору і вуглецю. Фазові переходи першого роду. Рівняння Клапейрона – Клаузіуса.

Двокомпонентні системи. Різні діаграми стану двокомпонентних систем. Рівновага рідина–пар в двокомпонентних системах. Закони Гіббса– Коновалова. Азеотропні суміші. Фазовий перехід другого роду. Рівняння Еренфеста.

Трикомпонентні системи. Трикутник Гіббса. Діаграми плавкості трикомпонентних систем.

## 2.5. Адсорбція та поверхневі явища

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

Ізотерми та ізобари адсорбції. Рівняння Генрі. Константа адсорбційної рівноваги. Рівняння Ленгмюра. Адсорбція из розчинів. Рівняння Брунауера – Емета – Теллера (БЕТ) для полімолекулярної адсорбції. Визначення площі поверхні адсорбенту.

Хроматографія, її різні типи (газова, рідинна, протиточна і інші.).

Поверхня розділу фаз. Вільна поверхнева енергія, поверхнєве напруження, надлишкові і термодинамічні функції поверхневого шару. Зміна поверхневого напруження на границі рідина – пара залежно від температури. Зв'язок вільної поверхневої енергії з теплотою сублимації (правило Стефана), модулем еластичності та іншими властивостями речовини.

Ефект Ребіндера: зміна міцності і пластичності твердого тіла внаслідок зменшення його поверхневої енергії.

Капілярні явища. Залежність тиску пара від викривлення поверхні рідини. Капілярна конденсація. Залежність розчинності від викривлення поверхні частинок, що розчиняються (закон Гіббса – Оствальда – Фрейндліха).

## 2.6. Електрохімічні процеси

Розчини електролітів. Іон-дипольна взаємодія як основний процес, який визначає стійкість розчинів електролітів. Коефіцієнти активності в розчинах електролітів. Середня активність та середній коефіцієнт активності, їх зв'язок з активністю окремих іонів. Основні положення теорії Дебая–Хюккеля. Потенціал іонної атмосфери. Умови електрохімічної рівноваги на границі розділу фаз та в електрохімічному ланцюгу. Термодинаміка гальванічного елемента. Електрорушійна сила, її вираз через енергію Гіббса реакції в елементі. Рівняння Нернста та Гіббса–Гельмгольца для рівноважного електрохімічного ланцюга. Поняття електродного потенціалу. Визначення коефіцієнтів активності на основі вимірювання ЕРС гальванічного елемента.

Електропровідність розчинів електролітів; питома та еквівалентна електропровідність. Числа переносу, мобільність іонів, закон Кольрауша. Електрофоретичний і релаксаційний ефекти.

## 3. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

### 3.1. Хімічна кінетика

Основні поняття хімічної кінетики. Прості та комплексні реакції, молекулярність та 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 етапів. Кінетичні рівняння для оборотних, паралельних та послідовних реакцій. Квазістаціонарне наближення. Метод Боденштейна – Темкина. Кінетика гомогенних каталітичних та ферментативних реакцій. Рівняння Михаеліса – Ментен.

Ланцюгова реакція. Кінетика нерозгалужених та розгалужених ланцюжкових реакцій. Кінетичні особливості розгалужених ланцюжкових реакцій. Граничні явища у розгалужених ланцюжкових реакціях. Півострів запалювання, період індукції. Тепловий вибух. Реакції у потоці. Реакції ідеального витіснення та ідеального змішування. Коливальні реакції.

Макрокінетика. Роль дифузії в кінетиці гетерогенних реакцій. Кінетика гетерогенних каталітичних реакцій. Різні режими перебігу реакцій (внутрішня кінетична та зовнішня кінетична області, області зовнішньої та внутрішньої дифузії).

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

Елементарні акти хімічних реакцій, фізична суть енергії активації. Термічний і нетермічний шляхи активації молекул. Енергетичний обмін (поступальної, обертальної, коливальної енергій) при зіткненнях молекул. Час релаксації у молекулярних системах.

Теорія активних зіткнень. Переріз хімічних реакцій. Формула Траутца–Льюїса. Розрахунок предекспоненціального множника за молекулярними сталими. Стеричний фактор.

Теорія перехідного стану (активованій комплекс). Поверхня потенційної енергії. Шлях та координата реакції. Статистична оцінка константи швидкості. Енергія та ентропія активації. Використання молекулярних сталих при обчисленні константи швидкості.

Різні види хімічних реакцій. Мономолекулярні реакції в газах, схема Ліндемана – Христиансена. Теорія РРКМ. Бімолекулярні та тримолекулярні реакції, залежність предекспоненціального множника від температури.

Реакції в розчинах, вплив розчинника та заряду часток реагентів. Клітинний ефект і сольватація.

Фотохімічні та радіаційно-хімічні реакції. Елементарні фотохімічні процеси. Ексімери та ексіплекси. Зміна фізичних та 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 Ліпмана.

Швидкість та етапи електродного процесу. Поляризація електродів. Полярографія. Ток обміну та перенапруга. Залежність швидкості етапу 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 у каталізі, принцип енергетичної відповідності.

Гомогенний каталіз. Кислотно-основний каталіз. Кінетика, механізм реакцій специфічного кислотного каталізу. Функції кислотності Гаммета. Кінетика і механізм реакцій загального кислотного каталізу. Рівняння Бренстеда. Кореляційне рівняння для енергій активації та теплоти реакцій. Специфічний і загальний основний каталіз. Нуклеофільний та електрофільний каталіз.

Каталіз металлокомплексними сполуками. Гомогенні реакції гідрогенізації, їх кінетика та механізми.

Ферментний 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 активність. Селективність каталізаторів. Роль адсорбції у кінетиці гетерогенних каталітичних реакцій. Неоднорідність поверхні каталізаторів, нанесені каталізатори. Енергія активації гетерогенних каталітичних реакцій.

Сучасні теорії функціонування гетерогенних каталізаторів.

Основні промислові каталітичні процеси.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г. Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2006.
2. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова – Т. 1-2. – М.: Химия, 1966.
3. Эткинс П. Физическая химия. – Т. 1-2. – М.: Мир, 1980.
4. Яцимирський В. К. Фізична хімія. К.: Перун, 2007.
5. Физическая химия в 2-х т. / Под ред. К. С. Краснова – М.: Высшая школа, 1995-1996.
6. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
7. Физическая химия / Под ред. К. С. Никольского – Л.: Химия, 1987.

8. Ковальчук Є. П., Решетняк О.В. Фізична хімія. Львів: ВЦ ЛНУ ім. Івана Франка, 2007.
9. Голиков Г. А. Руководство по физической химии / Г. А. Голиков. – М.: ВШ, 1988.
10. Гомонай В. І., Гомонай О.В. Фізична хімія. Ужгород: Патент, 2004.
11. Лебедь В. І. Фізична хімія. Харків: Фоліо, 2007.
12. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во МГУ. Ч. 1: 1987. Ч. 2: 1989.
13. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001.
14. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.
15. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001.
16. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
17. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.
18. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.
19. Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд. МГУ, 1999.
20. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
21. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
22. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд. МГУ, 1987.
23. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир, 1967.
24. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: ВШ, 1983.
25. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000
26. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
27. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
28. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія. К.: Вища школа, 1993.
29. Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1978.
30. Кудряшов И. В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высш. шк., 1991.

Доктор хімічний наук, професор Т.А. Мирна