

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

ЗАТВЕРДЖЕНО
Голова Приймальної комісії,
Голова комісії з реорганізації НАУ,
в.о. ректора

_____ Ксенія СЕМЕНОВА

«15» 04 2024 року.

**ПРОГРАМА
ВСТУПНОГО ВИПРОБУВАННЯ ДО АСПРАНТУРИ
зі спеціальності 102 Хімія**

на здобуття наукового ступеня доктора філософії
(третій (освітньо-науковий) рівень вищої освіти)

Галузь знань 10 Природничі науки
Освітньо-наукова програма «Хімія»

Київ – 2024

1. ВСТУП

Предмет та зміст курсу фізичної хімії. Місце фізичної хімії в системі хімічних дисциплін.

2. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

2.1. Предмет, задачі та основні поняття хімічної термодинаміки.

Термодинамічна система. Параметри стану системи. Стандартні та нормальні умови. Внутрішня енергія системи. Тепло та робота як форми обміну енергією. Термодинамічні та статистичні процеси. Функції стану.

2.2. Застосування першого закону термодинаміки до хімічних процесів.

Формулювання та аналітичний вираз першого закону термодинаміки. Теплові ефекти ізохорних та ізобарних процесів, зв'язок між ними.

Теплоємність: середня, істинна, молярна, питома. Теплоємність газів, рідин та твердих речовин. Залежність теплоємності від температури.

Термохімія. Теплові ефекти реакції. Закон Гесса. Тепло утворення речовини. Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за теплотами утворення учасників реакції. Тепло згоряння хімічної сполуки. Розрахунок теплового ефекту хімічної реакції за теплотами згорання її учасників. Тепло розчинення. Тепло нейтралізації.

Залежність теплового ефекту від температури. Закон Кірхгофа. Зміна теплоємності системи в результаті хімічної реакції. Калориметричні виміри.

2.3. Застосування другого закону термодинаміки до хімічних процесів.

Самочинні та несамочинні процеси. інтенсивні та екстенсивні властивості. Формулювання та аналітичний вираз другого закону термодинаміки. Ентропія. Зміна ентропії як критерій напрямку Самочинних процесів та стану рівноваги в ізольованих системах. Зміна ентропії в фізичних процесах (при нагріванні, розширенні, при фазових перетвореннях). Постулат Планка. Абсолютна та стандартна ентропії. Зміна ентропії в ізотермічному хімічному процесі. Ентропія утворення хімічної сполуки.

Статистичний характер другого закону термодинаміки. Зв'язок між ентропією системи та її термодинамічною імовірністю.

2.4. Термодинамічні потенціали.

Гіббсова та Гельмгольцева енергії. Максимальна та мінімальна корисні роботи. Критерії напрямку Самочинних процесів та рівноваги в закритих системах.

Зв'язок Гіббсової (Гельмгольцевої) енергії з тепловим ефектом та зміною ентропії. Стандартний потенціал утворення хімічної сполуки, його зв'язок із хімічними властивостями сполук. Розрахунки зміни Гіббсової енергії в хімічному процесі при різних температурах.

Хімічний потенціал. Зв'язок хімічного потенціалу ідеального газу з його тиском. Хімічний потенціал реального газу. Фугітивність та коефіцієнт фугітивності.

2.5. Хімічна рівновага.

Динамічна та термодинамічна характеристики хімічної рівноваги. Зміна стану рівноваги як одна з найважливіших умов керування хімічним процесом.

Закон діючих мас. Термодинамічне обґрунтування закону діючих мас. Константа рівноваги та способи її виразу для газофазних ідеальних систем (K_p , K_c , K_N). Зв'язок між K_p , K_c та K_N . Залежність величини та розмірності константи рівноваги від форми запису рівняння хімічної реакції. Хімічна рівновага в гетерогенних системах.

Константа рівноваги для реальних систем. Активність учасників хімічної рівноваги. Вираз константи рівноваги через активності.

Рівняння ізотерми хімічної реакції.

Вплив зовнішніх умов (тиск, температура, додавання інертного газу) на хімічну рівновагу. Принцип Ле Шательє. Залежність константи рівноваги від температури, рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції.

Методи теоретичного розрахунку констант рівноваги з використанням таблиць термодинамічних величин: комбінування рівноваг, розрахунок за допомогою логарифмів констант рівноваги реакцій утворення учасників процесу.

Розрахунок складу рівноважних сумішей.

Вибір оптимальних умов проведення хімічного процесу. Комплекс способів керування хімічним процесом.

3. ТЕРМОДИНАМІКА ФАЗОВИХ РІВНОВАГ ТА РОЗЧИНІВ

3.1. Агрегатні стани.

3.1.1. Газ.

Властивості ідеального газу. Границі застосування рівняння Менделєєва-Клапейрона. Суміш ідеальних газів. Закон Дальтона. Зміна термодинамічних параметрів при утворенні суміші ідеальних газів.

Реальний газ. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Константи рівняння Ван-дер-Ваальса. Приведене рівняння стану. Критичні температура та тиск. Властивості реального газу при високих тисках.

Основні положення кінетичної теорії газів. Розподіл молекул газу за швидкостями (енергіями) Максвелла-Больцмана.

3.1.2. Рідина.

Основні властивості рідини: густина, в'язкість, їх залежність від температури. Асоційовані та неасоційовані рідини. Внутрішній тиск та стисливість рідин. Діелектрична проникність. Поверхневий натяг. Особливості будови та аномалії рідкої води.

3.1.3. Твердий стан.

Кристалічні та аморфні речовини. Атомні, молекулярні та іонні кристали. Основні властивості кристалічного стану. Координація, упаковка в кристалах. Основні типи кристалічних структур. Температура плавлення твердих речовин.

Ізоморфізм, поліморфізм, алотропія.

3.2. Основні поняття фазових рівноваг.

Фаза, складова речовина, компонент, термодинамічні ступені свободи. Умови термодинамічної рівноваги між фазами. Правило Гіббса.

3.3. Однокомпонентні системи.

Застосування правила фаз до однокомпонентних систем. Зміна термодинамічних параметрів при фазових перетвореннях. Рівняння Клаузіса-Клапейрона. Теплоти фазових перетворень. Залежність тиску насиченої пари від температури. Нормальна температура кипіння. Рівняння Клаузіса-Клапейрона для процесів випаровування та сублімації. Розрахунки за цими рівняннями. Метод визначення відповідних теплот фазових перетворень.

Діаграми стану однокомпонентних систем. P-T діаграма для води, її особливості. Фазова діаграма сірки. Діаграма стану діоксиду вуглецю.

3.4. Двокомпонентні системи.

3.4.1. Загальні властивості двокомпонентних систем.

Способи виразу та графічного зображення складу двокомпонентних систем. Зв'язок між різними способами виразу складу.

Загальна характеристика розчинів. Зміна енергії Гіббса при утворенні розчину. Класифікація розчинів: ідеальні, гранично розведені та реальні. Закон Рауля. Хімічний потенціал компонентів в ідеальних та реальних розчинах. Активність та коефіцієнт активності компонентів розчину. Рівняння Гіббса-Дюгема.

3.4.2. Рівновага рідина-газ.

Розчинність газів в рідинах. Залежність розчинності від температури та тиску. Закон Генрі. Константа Генрі. Коефіцієнт абсорбції газу.

3.4.3. Рівновага між розведеним розчином нелеткої речовини та насиченою парою розчинника.

Температура кипіння розведених розчинів, її залежність від концентрації розчину. Ебуліоскопічна константа. Ебуліоскопія. Визначення молекулярної маси речовин та їх молекулярного стану у розчинах.

3.4.4. Рівновага рідина-пара в системах із двох рідин.

Тиск насиченої пари над ідеальними розчинами. Розрахунок складу пари. Тиск насиченої пари над реальними розчинами. Позитивне та негативне відхилення від закону Рауля, їх причини.

Діаграми тиск насиченої пари - склад та температура кипіння - склад подвійних рідких систем. Закони Коновалова та їх термодинамічне обґрунтування. Азеотропні суміші. Правила Вревського. Визначення складу рівноважних фаз за допомогою правила важеля.

Поділ розчинів із двох рідин, що необмежено змішуються. Перегонка та ректифікація.

Тиск та склад пари над сумішшю двох взаємно нерозчинних рідин. Перегонка з водяною парою.

3.4.5. Рівновага рідина-рідина.

Системи із двох рідин, що обмежено змішуються. Діаграми взаємної розчинності рідин. Критична температура розчинення. Правило Алексеева.

Розподіл розчиненої речовини між двома рідкими фазами. Закон розподілу, його термодинамічне обґрунтування. Коефіцієнт розподілу. Фізико-хімічні основи екстракції. Рівняння екстракції.

3.4.6. Рівновага рідина-кристали.

Температура замерзання розведених розчинів нелетких речовин. Залежність зниження температури замерзання від концентрації розчинів. Кріоскопія. Визначення молекулярної маси, ступеню дисоціації та ступеню асоціації розчинених речовин кріоскопічним методом. ізотонічний коефіцієнт. Колігативні властивості.

Розчинність твердих тіл у рідинах. ідеальна та реальна розчинність. Залежність розчинності від температури. Рівняння Шредера.

Діаграми плавкості двокомпонентних систем. Термічний аналіз. Криві охолодження та криві нагрівання.

Системи, компоненти яких необмежено розчиняються в рідкому і не розчиняються в твердому стані (діаграми з евтектикою, дистектикою та з перитектикою). Діаграми розчинності твердих речовин в рідинах.

Системи з необмеженою розчинністю компонентів в рідкому та з обмеженою розчинністю в твердому стані. Діаграми плавкості систем, компоненти яких необмежено розчиняються в рідкому та твердому станах. Дальтоніди та бертоліди.

3.5. Трикомпонентні системи.

Застосування правила фаз до трикомпонентних систем. Графічне зображення складу трикомпонентної системи: методи Гіббса та Розебума. Діаграма плавкості трикомпонентних систем без хімічної взаємодії та з утворенням хімічних сполук.

4. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

4.1. Основні поняття.

Термодинамічний та кінетичний критерії реакційної здатності хімічної системи. Прості та складні реакції. Механізм хімічного процесу. Молекулярність. Швидкість реакції. Лімітуюча стадія.

4.2. Формальна кінетика.

Зв'язок між швидкістю хімічної реакції та концентраціями реагуючих речовин. Закон діючих мас. Кінетичне рівняння реакції. Константа швидкості хімічної реакції. Порядок реакції.

Кінетично необоротні реакції нульового, першого, другого та третього порядків. Кінетичні рівняння для цих реакції, розмірність констант швидкості та

формули для їх розрахунків. Час (період) напівперетворення, його залежність від концентрації в реакціях різних порядків.

Методи визначення порядку реакції: метод підстановки, графічний метод, визначення порядку реакції за часом напівперетворення, метод надлишку компонента, метод Вант-Гоффа, метод початкових швидкостей.

Кінетика складних реакцій. Принцип незалежного проходження окремих елементарних стадій хімічного процесу. Паралельні, оборотні, послідовні, супряжені реакції.

Залежність швидкості та константи швидкості хімічної реакції від температури. Правило Вант-Гоффа. Температурний коефіцієнт швидкості реакції. Рівняння Арреніуса. Енергія активації та методи її визначення. Енергетичні діаграми хімічних реакцій.

4.3. Теоретичні уявлення хімічної кінетики.

Сучасні уявлення про механізм елементарного хімічного акту. Теорія активних зіткнень. Визначення енергії активації у межах теорії активних зіткнень, її зв'язок з енергією активації Арреніуса. Стеричний фактор.

Теорія перехідного стану або активованого комплексу. Рівняння залежності швидкості реакції від температури. Ентальпія та ентропія активації, її зв'язок з енергією активації за Арреніусом та стеричним фактором.

Кінетичні особливості реакцій у розчинах.

4.4. Кінетика ланцюгових реакцій.

Природа ланцюгових реакцій та їх стадії: зародження, розвиток та обрив ланцюга. Нерозгалужені та розгалужені ланцюгові реакції. Залежність швидкості ланцюгових процесів від тиску. Вплив температури на межі займання. Роботи М.М. Семенова. Ланцюгові реакції у хімічній технології.

4.5. Кінетика фотохімічних та радіаційно-хімічних реакцій.

Природа фотохімічних процесів. Механізм проходження фотохімічних реакцій: первинні та вторинні процеси. Основні закони фотохімії. Квантовий вихід. Кінетика фотохімічних процесів. Закон Ламберта-Бєєра. Основні типи фотохімічних реакцій (ізомеризація, приєднання, фотоліз, ланцюгові реакції).

Природа та механізм радіаційно-хімічних процесів. Стадії та типи цих реакцій, їх особливості. Дія випромінювань високих енергій на хімічні системи та її використання в хімічній технології. Радіоліз газів, води та водних розчинів, органічних сполук. Радіаційно-хімічна полімеризація.

4.6. Кінетика гетерогенних процесів.

Специфіка та основні стадії гетерогенних процесів. Дифузія. Закони Фіка. Коефіцієнт дифузії, його залежність від температури. Стаціонарний та нестаціонарний режим гетерогенних процесів. Дифузійна та кінетична області гетерогенних хімічних процесів. Вплив температури та перемішування на швидкість гетерогенного процесу, що включає дифузійну стадію. Експериментальне

визначення лімітуючої стадії гетерогенної хімічної реакції. Кінетика процесів розчинення твердих тіл у рідинах, металів у кислотах.

Топохімічні реакції. Ступінь перетворення. Кінетика топохімічних реакцій. Зміна ступеню перетворення та швидкості реакції впродовж часу.

4.7. Каталіз.

Загальні особливості каталізу та властивості каталізаторів (каталіз та хімічна рівновага, активність, селективність каталізаторів). Вплив каталізаторів на кінетичні параметри реакцій. Типи каталізу: гомогенний, гетерогенний, автокаталіз.

Механізми та енергетичні діаграми гомогенного каталізу. Види гомогенного каталізу. Кислотно- основний каталіз.

Особливості гетерогенно-каталітичних процесів. Стадії гетерогенного каталізу. Роль хемосорбції у каталітичному акті. Природа активних центрів та поверхневих проміжних сполук. Промотування та отруєння каталізаторів. Механізм та енергетичні діаграми гетерогенного каталізу.

Мультиплетна теорія Баландіна.

5. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

5.1. Рівноваги у розчинах електролітів.

Основні положення класичної теорії електролітичної дисоціації Арреніуса. Класифікація електролітів. Константа та ступінь електролітичної дисоціації. Закон розведення Оствальда. Електролітична дисоціація води; рН розчинів. Гідроліз, константи гідролізу. Буферні розчини.

Іон-дипольна взаємодія в розчинах електролітів. Механізми утворення іонів у розчинах. Загальна схема рівноваг у розчинах електролітів. Вплив хімічних та фізичних властивостей розчинника на силу електроліта.

Іон-іонні взаємодії у розчинах електролітів. Активність та коефіцієнт активності електроліту. іонна сила розчину. Правило іонної сили. Зв'язок коефіцієнта активності електроліту з іонною силою розчину. Теорія сильних електролітів Дебая-Хюккеля. іонна атмосфера . Зв'язок середнього іонного коефіцієнта активності сильних електролітів з іонною силою розчинів. іон-іонна взаємодія у концентрованих розчинах, асоціація іонів.

5.2. Електрична провідність (електропровідність) розчинів електролітів.

Питома, молярна електропровідність .Залежність питомої та молярної електропровідності слабких та сильних електролітів від концентрації та температури. Гранична молярна електропровідність, методи її визначення. Рухливість іонів, її залежність від температури, природи іонів та в'язкості розчинника. Закон незалежного руху іонів Кольрауша. Числа переносу та методи їх визначення. Аномальні числа переносу.

Теорія електропровідності сильних електролітів Дебая-Хюккеля-Онзагера. Коефіцієнт електропровідності. Електрофоретичний та релаксаційний ефекти, їх вплив на електропровідність. Рівняння Дебая-Хюккеля-Онзагера. Естафетний (прототропний) та електронно-іонний механізми переносу струму в розчинах.

Кондуктометрія. Методика вимірювання електропровідності розчинів електролітів. Кондуктометричний метод визначення степеню дисоціації константи дисоціації. Експериментальне визначення іонних рухливостей. Визначення розчинності важкорозчинних речовин за кондуктометричними даними. Кондуктометричне титрування.

5.5. Електрорушійні сили (ЕРС) та електродні потенціали.

Механізм виникнення електродних потенціалів. Подвійний електричний шар. Термодинамічний вивід рівняння для розрахунку ЕРС електрохімічної системи.

Електродні потенціали за водневою шкалою. Стандартні електродні потенціали. Електрохімічний ряд напруг. Класифікація електродів. Електроди першого та другого роду, газові, окиснювально-відновні. Хінгідронний електрод. Скляний електрод. Залежність електродних потенціалів від активності іонів, що визначають потенціал.

Основні типи гальванічних ланцюгів: хімічні та концентраційні. Дифузійний потенціал, механізм його виникнення та залежність від активності та природи електролітів. Методи врахування та усунення дифузійних потенціалів. Ланцюги без переносу та з переносом.

Методи вимірювання ЕРС гальванічних елементів та електродних потенціалів. Електроди порівняння. Елемент Вестона. Термодинаміка гальванічного елемента. Визначення напрямку та термодинамічних параметрів хімічної реакції, що проходить у гальванічному елементі. Розрахунок констант рівноваги електрохімічних процесів.

Потенціометрія. Визначення добутку розчинності важкорозчинних речовин потенціометричним методом. Потенціометричне визначення рН розчинів. Потенціометричне титрування.

5.4. Нерівноважні процеси при електролізі.

Закони електролізу Фарадея. Вихід продуктів електролізу за струмом. Позірні порушення законів електролізу, їх причини.

Електродна поляризація, її види. Перенапряга водню, застосування цього явища в електролізі. Рівняння Тафеля. Напряга розкладу електроліта.

Електрохімічна технологія. Застосування електролізу в промисловості (гідроелектрометалургія, рафінування металів, електролітичне отримання хлору та лугів, неорганічний та органічний електросинтез).

Хімічні джерела струму; вимоги, що до них висуваються. Елементи та акумулятори.

Корозія. Механізм електрохімічної корозії. Способи захисту від корозії: захисні покриття, катодний та протекторний захист, пасивування металів, інгібітори корозії.

6. ЕЛЕМЕНТИ ВЧЕННЯ ПРО БУДОВУ РЕЧОВИНИ.

6.1. Деякі питання будови атома та атомного ядра.

Енергія зв'язку нуклонів в ядрі. Оболонкова модель ядра. Принципи класифікації стабільних ізотопів. Розповсюдженість стабільних ізотопів. Закон сталості ізотопного складу.

Природна радіоактивність. Природні радіоактивні елементи в періодичній системі хімічних елементів. Легкі, середні та важкі природні радіоактивні елементи. Природна радіоактивність - загальна властивість матеріального світу.

Штучна радіоактивність. Основні типи ядерних реакцій, схеми їх запису. Термоядерні процеси.

6.2. Хімічний зв'язок.

Електронні конфігурації атомів. Атомні радіуси. Потенціали іонізації та спорідненість до електрона, їх залежність від порядкового номеру елемента. Електронегативність.

Ковалентний зв'язок. Полярний зв'язок. Донорно-акцепторний зв'язок.

Іонні радіуси; їх зміна у групах та періодах. Іонний зв'язок, його енергія. Рівняння Капустинського.

Металічний зв'язок. Водневий зв'язок. Катенановий та клатратний зв'язок.

6.3. Полярні властивості молекул.

Електричний дипольний момент, його зв'язок з будовою молекули та ступенем полярності зв'язку. Поляризація: орієнтаційна, деформаційна, молекулярна. Здатність до поляризації. Зв'язок поляризації з дипольним моментом. Рефракція: питома та молярна. Адитивність рефракції. Застосування методу рефракції у хімії.

6.4. Спектроскопія.

Спектр електромагнітних коливань. Типи взаємодії випромінювання з речовиною: заломлення, розсіяння, поляризація, поглинання.

6.4.1. Спектроскопія в видимій та ультрафіолетовій областях спектру.

Атомно-адсорбційна спектроскопія. Елементний аналіз. Спектри дзеркального та дифузійного відображення. Фазовий аналіз за спектрами дифузійного відображення. Люмінесцентний аналіз.

Молекулярні спектри поглинання. Оптична густина та інтегральна інтенсивність. Закон Ламберта-Бєєра. Колориметрія.

Електронні спектри. Основні типи спектральних приладів оптичного діапазону: полум'яні спектрометри, спектрометри з дифракційною решіткою, лазерні спектрографи.

6.4.2. ІЧ-спектроскопія.

Валентні та деформаційні коливання атомів в молекулі. Коливальні спектри. Спектроскопія комбінаційного розсіяння світла.

6.4.3. Радіоспектроскопія.

Обертальні спектри. Магнітні моменти електрона та ядра. Електронний парамагнітний резонанс. ЕПР-спектроскопія. Діагностика вільних радикалів. Ядерний магнітний резонанс(ЯМР). ЯМР-спектроскопія.

6.4.4. Рентгенівська спектроскопія.

Електронна спектроскопія для хімічного аналізу.(ЕСХА). Рентгенівські спектрометри та спектрометри ЕСХА. Елементний аналіз. Визначення валентного стану атомів.

6.4.5. Мас- спектроскопія.

Природа мас-спектрів. Застосування мас- спектроскопії: визначення ізотопного складу речовини, складу сумішей, будови органічних речовин.

ЛІТЕРАТУРА

1. Чумак В.Л., Іванов С.В. Фізична хімія. – К. : Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с.
2. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія. – Ужгород : ВАТ «Патент», 2004. – 712с.
3. Білий О.В. Фізична хімія: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – К. : ЦУЛ, 2003. – 364 с.
4. Чумак В.Л. Колоїдна хімія: підручник / В.Л. Чумак, С.В. Іванов, М.Р. Максимюк. – 2-е вид. стер. – К.: НАУ, 2017. – 456 с.
5. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: підручник, вид. 3-тє, доп. / В.І. Гомонай – Вінниця: «Нова книга», 2012. – 524 с.
6. Костришський А.І. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник. / А.І. Костришський, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко та ін. – Дніпропетровськ.: ЦУЛ, 2008. – 496с.
7. Дібрівний В.М. Курс колоїдної хімії. Поверхневі явища та дисперсні системи: навчальний посібник. / В.М. Дібрівний. – Львів.: Інтелект – Захід, 2008. – 160с.
8. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія: в 2 ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – ч. 1 – 640 с; ч. 2 – 689 с.
9. Пальчевська Т. А., Строкань А. П., Тарасенко Г. В., Майборода О.І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навчальний посібник, - К.:КНУТД, 2013. – 237с.
10. 3.2.4. Семенишин Д.І., Ларук М.М. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навчальний посібник, - Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015. - 148с.