

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

голова Приймальної комісії

 проф. Ігор Цепенда
«24» квітня 2023 р



ПРОГРАМА

вступного випробування з

Хімії

для зарахування на навчання за ступенем доктора філософії за спеціальністю

102 Хімія

на основі освітнього рівня магістра (освітньо-кваліфікаційного ступеня спеціаліста) при прийомі на навчання у 2023 році

Розглянуто та схвалено
на засіданні Приймальної комісії
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника
Протокол № 1 від 24/04/2023 р.

Івано-Франківськ – 2023

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

Метою вступного випробування з “Фізики і хімії поверхні” є перевірка знань і відбір вступників для зарахування на навчання за ступенем доктора філософії за спеціальністю 102-хімія при прийомі на навчання на основі освітньо-кваліфікаційного рівня/ступеня спеціаліста/магістра до Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника у 2023 році.

Програма містить основні питання з фізики і хімії поверхні та перелік рекомендованої літератури.

Наведений перелік питань, які виносяться на вступне випробування дасть можливість вступнику систематизувати свої знання та допоможе зорієнтуватися, на які питання треба звернути увагу при підготовці до вступного випробування.

Перелік рекомендованої літератури сприятиме у пошуку і підборі джерел підготовки для вступного випробування.

ОСНОВНІ ПИТАННЯ З ДИСЦИПЛІНИ

1. Предмет та проблеми фізики та хімії процесів на поверхні твердих тіл. Роль поверхневих явищ в науці та техніці. Історія розвитку уявлень про поверхню твердих тіл та рідини.
2. Особливості електронної структури і електронних властивостей поверхні. Методи розрахунку електронної структури поверхні. Одномірна модель поверхні кристалу.
3. Електронні властивості поверхні. Механізми впливу поверхні на електронні властивості. Ефект поля. Квантові ями.
4. Хвильова теорія будови атома. Подвійна природа електрону. Принцип невизначеності Гейзенберга, рівняння Де-Бройля.
5. Основні поняття квантової механіки, які застосовуються для опису двота багатоатомних молекул: хвильова функція, стаціонарне рівняння Шредінгера, знак хвильової функції, позитивне та негативне перекривання, інтеграл перекривання, орбіталі типу гідрогенових, орбітальна апроксимація.
6. Розв’язання рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика. Поняття про тривимірний потенціальний ящик. Результати розв’язання рівняння Шредінгера для атома Гідрогену.
7. Поняття про електронну хмару. Радіальний розподіл ймовірності перебування електрона навколо ядра. Електронна густина. Хвильові функції атома Гідрогену та електронні орбіталі. Поняття про радіус атома.
8. Атомна орбіталь. Характеристика стану електрона квантовими числами. Головне квантове число. Енергетичний рівень. Орбітальне квантове число. Енергетичний підрівень (s-, p-, d-, f-підрівень). Виродження. Магнітне квантове число. Енергетична комірка. Вузлові поверхні та

символи орбіталей.

9. Форми атомних орбіталей та їх орієнтація у просторі. Спінове квантове число. Спін електрона. Спін-орбітальна взаємодія. Спін-орбіталь. Сумарні орбітальний спіновий моменти електронів атома.
10. Будова багатоелектронних атомів. Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях. Принцип мінімуму енергії. Принцип Паулі і ємність електронних рівнів та підрівнів. Проникнення та екранування.
11. Правило Гунда і послідовність заповнення атомних орбіталей електронами. Правило Клечковського (правило найменшого запасу енергії).
12. Способи зображення електронних структур атомів. Електронні терми і конфігурації. Електронні формули атомів у збудженому стані. Електронні формули йонів. Стабільні і нестабільні електронні конфігурації. «Магічні» числа.
13. Хімічний зв'язок і будова молекул. Суть хімічного зв'язку за Гайтлером і Лондоном. Причини утворення хімічного зв'язку. Природа хімічного зв'язку.
14. Основні типи хімічного зв'язку. Властивості взаємодіючих атомів: ефективний радіус, ефективний заряд, електронегативність, ступінь оксидації, валентність, координаційне число.
15. Ковалентний зв'язок, умови його утворення. Крива потенціальної енергії для молекули водню. Квантово-механічні методи трактування ковалентного зв'язку. Рівняння Шредінгера для молекул.
16. Валентність хімічних елементів. Поняття про спінову і координаційну валентність. Валентність з позицій методу валентних зв'язків (МВЗ). Постійна і змінна валентність. Валентність при високих температурах.
17. Метод валентних зв'язків, основні положення. Валентні можливості елементів. Обмінний та донорно-акцепторний механізми утворення ковалентного зв'язку (на прикладах йонів NH_4^+ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$).
18. Особливості ковалентного зв'язку: насичуваність і напрямленість. Переваги і недоліки методу валентних зв'язків.
19. Насичуваність ковалентного зв'язку. Модель, заснована на конфігурації інертних газів. Електроннедефіцитні структури на прикладі молекули диборану. Льюїсові структури молекул. Резонансні структури. Кількісні характеристики хімічних зв'язків. Міцність зв'язку. Енергія зв'язку. Довжина зв'язку. Ступінь йонності зв'язку.
20. Кратність зв'язку. Способи перекивання електронних орбіталей. σ -, π - та δ - зв'язки. Одинарний і кратні зв'язки. Відносна стійкість π -зв'язків. Правило кратності зв'язку.
21. Полярність зв'язку. Хімічний зв'язок за МВЗ на прикладах молекул водню, фтору, азоту (неполярний зв'язок), гідрогенхлориду (полярний зв'язок). Розбіжність МВЗ для молекули кисню з експериментальними даними. Дипольний момент хімічного зв'язку. Полярні і неполярні молекули. Дипольний момент молекул.
22. Направленість хімічних зв'язків. Концепція гібридизації атомних

- орбіталей. Особливості розподілу електронної густини гібридних орбіталей. Умови здійснення гібридизації. Прості типи гібридизації: sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 (на прикладі атомів Берилію, Бору, Карбону, Нітрогену, Оксигену, Сульфуру, Хлору, Ксенону).
23. Гібридизація за участю неподілених електронних пар. Будова молекул берилій хлориду, бор трифториду, метану, води. Вплив гібридизації орбіталей на міцність зв'язку.
 24. Стереохімія молекул. Валентні кути (кути між зв'язками). Просторова конфігурація молекул і йонів типу AH , AH_2 , AH_3 , AH_4 , AH_5 , AH_6 .
 25. Основні положення теорії молекулярних орбіталей (МО). Молекулярні орбіталі як лінійна комбінація атомних орбіталей (МО ЛКАО). Класифікація МО: за типом атомних орбіталей, за характером зв'язку (зв'язуючі, незв'язуючі, розпушуючі), за симетрією електронної густини (σ - і π -МО).
 26. Енергетичні діаграми молекул. Порядок заповнення (заселення) електронами молекулярних орбіталей. Визначення порядку (кратності) зв'язків.
 27. Діаграми МО гомоядерних двоатомних молекул елементів другого періоду. Розподіл електронів на молекулярних орбіталях гомо- і гетероядерних молекул елементів другого періоду (LiH , HF , CO , NO).
 28. Молекулярні йони (H^{2+} і H^{2-}), їх стійкість в порівнянні з молекулами. Молекулярні орбіталі багатоатомних молекул (CH_4 , OF_2 , CO_2). Парамагнетизм.
 29. Йонний зв'язок. Теорія Косселя. Умови утворення йонного зв'язку. Розподіл електронної густини в молекулі. Міра йонності зв'язку як функція різниці електронегативності атомів.
 30. Ненапрявленість і ненасиченість йонного зв'язку. Розміри позитивно і негативно заряджених йонів. Координаційне число йону в кристалі. Основні типи кристалічних ґраток йонних сполук.
 31. Основні положення концепції поляризації йонів. Поляризуюча дія і здатність до поляризації йонів; чинники, які впливають на них. Обмеженість концепції поляризації йонів.
 32. Теорія поляризації. Вплив поляризації на ступінь ковалентності хімічного зв'язку. Пояснення закономірностей в зміні фізичних властивостей сполук (термічна стійкість, розчинність в полярних та неполярних розчинниках, забарвлення) з точки зору теорії поляризації.
 33. Водневий зв'язок, природа і особливості водневого зв'язку. Напрявленість водневого зв'язку. Енергія і довжина водневого зв'язку.
 34. Види водневого зв'язку: міжмолекулярний і внутрішньомолекулярний. Вплив водневого зв'язку на властивості речовин. Водневий зв'язок між молекулами гідрогенфлуориду, води, амоніаку. Утворення надмолекулярних структур за участю водневих зв'язків. Водневий зв'язок в білках.
 35. Металічний зв'язок. Металічний стан і його особливості. Зонна теорія твердого тіла. Утворення енергетичних зон при перекриванні орбіталей,

- їх типи і характер заповнення. Зона провідності, заборонена зона, валентна зона. Електрони і дірки.
36. Типи твердих тіл з позиції зонної теорії: метали, напівпровідники (n- і p-напівпровідники), ізолятори (діелектрики). Власна і домішкова провідність. Межі застосування зонної теорії.
 37. Електрони в металах. Модель вільних електронів - теорія Зоммерфельда. Основні поняття зонної теорії твердих тіл. Металічна провідність. Ізолятори. Напівпровідники. Електронна та дірочна провідність.
 38. Кінетичні явища в напівпровідниках. Елементарні збудження в твердих тілах: магнони, полярони, екситони, плазмони та інші. Квантовий ефект Холла.
 39. Міжмолекулярна взаємодія. Сили Ван-дер-Ваальса. Орієнтаційна, індукційна і дисперсійна взаємодія. Чинники, які визначають енергію міжмолекулярної взаємодії: величина дипольного моменту молекул, здатність молекул до поляризації, розміри молекул. Ненасиченість та ненапрявленість вандерваальсового зв'язку. Вплив вандерваальсових взаємодій на властивості речовин.
 40. Кристалічний стан речовини. Будова кристалів. Основні властивості кристалів: анізотропія властивостей, однорідність, здатність до самоогранення, симетрія.
 41. Елементи та операції симетрії. Симетрія зовнішніх форм кристалів.
 42. Внутрішня будова кристалів. Принцип найщільнішої упаковки. Гексагональна та кубічна найщільніші упаковки. Пустоти у щільних упаковках: октаедричні та тетраедричні.
 43. Координаційне число та координаційний багатогранник. Стереохімічні особливості для різних координаційних чисел.
 44. Кристалічні ґратки. Елементарна комірка. Кристалографічні класи і системи. Типи кристалічних ґраток: йонні, атомні, молекулярні, металічні. Кристалічні структури. Ізоморфізм і поліморфізм.
 45. Тверді розчини вкорінення та тверді розчини заміщення. Аддукти, клатрати, тектогідрати. Типи кристалів.
 46. Гомодесмічні та гетеродесмічні системи. Острівні, ланцюгові, шаруваті і каркасні структури. Фізичні властивості кристалів.
 47. Будова реальних кристалів. Дефекти кристалічних ґраток. Теплові коливання атомів.
 48. Типи дефектів: точкові, дислокації та поверхневі дефекти. Дефекти та надструктури. Вакансії та атоми вкорінення. Дефекти за Шоткі. Дефекти за Френкелем. Енергія утворення дефектів. Атоми заміщення. Електронні дефекти.
 49. Лінійні дефекти. Дислокації. Поверхневі дефекти. Нестехіометрія. Ферум (II) оксид як типовий представник нестехіометричних сполук. Тверді розчини та нестехіометричні фази.
 50. Структурні елементи поверхні кристалів: молекулярно-гладенькі та молекулярно-шереховаті грані, ступені росту, вершини та ребра кристалів.

51. Структура приповерхневої зони кристалу, міжатомні відстані та особливості орієнтації молекул поблизу поверхні. Поверхневі ґратки.
52. Випромінювання та поглинання світла атомами та молекулами. Спектри поглинання двоатомних молекул. Електронні, коливальні та обертальні складові рівнів енергії.
53. Методи квантової механіки в теорії поверхні. Моделі слабкозв'язаного електрона та сильного зв'язку в теорії поверхні. Модель желе. Одномірна зонна теорія.
54. Поверхневі стани. Поверхнева зона Бриллюена. Положення рівня Фермі в об'ємі та на поверхні твердих тіл.
55. Поверхня рідини та аморфних тіл. Функції радіального розподілу атомів поблизу поверхні.
56. Електронні явища на поверхні. Робота виходу електрона з металу. Фотоефект. Рівняння Ейнштейна. Термоелектронна емісія, формула Річардсона-Дешмена. Контактна різниця потенціалів, її зв'язок з роботою виходу. Ефект Шоттки. Вплив адсорбованих шарів на роботу виходу.
57. Методи аналізу поверхні та їх застосування. Класифікація методів аналізу поверхні. Теплова дія, емісія нейтральних атомів. Зондування: електронами, іонами, фотонами, нейтральними частинками. Вплив: електричного та магнітного поля, поверхневих хвиль.
58. Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Основні принципи методу. Хімічні зсуви. Апаратура. Особливості експерименту. Застосування.
59. Електронна оже-спектроскопія. Фізичні основи. Експериментальні методи. Кількісний аналіз. Практичні застосування.
60. Атомносілова та тунельна мікроскопія. Принципи, на яких ґрунтуються атомносілова та тунельна мікроскопія. Умови застосування методів. Області практичних застосувань.
61. Адсорбція. Фізична та хімічна адсорбція. Кінетика адсорбції на однорідній та неоднорідній поверхні. Рівняння Еловича. Адсорбційна формула Гіббса.
62. Моделі адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна, Фрумкіна-Фаулера, Брунауера-Еммета-Теллера. Статистико-термодинамічне трактування рівноважної адсорбції.
63. Ізотерма адсорбції. Природа адсорбційних сил. Центри адсорбції.
64. Розрахунок енергії взаємодії адсорбованих атомів з поверхнею. Проходження молекул через капіляр при адсорбції. Найпростіша форма ізотерми адсорбції. Адсорбція з розчинів. Ізобара адсорбції. Теплота адсорбції.
65. Хемосорбція. Поверхневий хімічний зв'язок. Модель резонансного рівня. Поверхневі кластери. Особливості хемосорбції в напівпровідниках та металах.
66. Одержання твердих тіл із заданими поверхневими властивостями. Монокристалічні матеріали. Вирощування монокристів і

- напівпровідникових тонких плівок з газової фази, розплаву та розчину. Твердофазний синтез.
67. Дисперсні матеріали. Синтез високодисперсних матеріалів методом конденсації. Ультрадисперсні матеріали та особливості їх фізико-хімічних властивостей.
 68. Основи одержання сорбентів з заданою питомою поверхнею та каталізаторів із заданим рельєфом поверхні.
 69. Технологія одержання дисперсних оксидів кремнію, заліза, титану та алюмінію.
 70. Методи вирощування і фізико-хімічні властивості тонких плівок.

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зенгуил Э. Физика поверхности.-М.: Мир, 1990.
2. Уиллис Р., Ньюнс Д. Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбатов.-М.: Мир, 1984.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхности.-М.: Мир, 1975.
4. Бехштед Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников.-М.: Мир, 1990.
5. Васильев М.А, Структура и динамика поверхности переходных металлов. К: Наукова Думка, 1988.
6. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. -М.: Наука, 1987.
7. Вудраф Д., Делгар Т. Современные методы исследования поверхности М.: Мир., 1990.
8. Добровольський В.М, Литовченко В.Г. Процеси переносу на поверхні напівпровідників.-К.: Наукова Думка, 1985.
9. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия.-М.: Мир, 1982.
10. Дмитрук М.Л., Литовченко В.Г., Стрижевський В.Л. Поверхнева поляритонна спектроскопія напівпровідників.-К.: Наукова Думка. 1990.
11. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности.-М.: Наука, 1989.
12. Киселев В.Ф., Крылов О.В., Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков.-М.: Наука, 1978.
13. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела.-М.: Мир, 1980.
14. Тертых В.А., Беляков Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -К.: Наукова Думка, 1991.
15. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок.-М.: Мир, 1989.
16. Физическая химия. Теоретическое й практическое руководство./ Под.ред. Б.П.Никольского. -Л.: Химия, 1987.
17. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ.-К.: Наукова думка, 1992.

18. Черепин В.Т., Васильєв М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Справочник.-К.: Наукова думка, 1982.
19. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции.-К., 1992.

КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ

Порядок проведення та критерії оцінювання вступних випробувань регулюється Положенням про організацію вступних випробувань у Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника.