

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «ВГУ»)



Утверждаю  
Председатель приемной комиссии  
Ректор \_\_\_\_\_ Д.А. Ендовицкий  
« 24 » 03 \_\_\_\_\_ 2016 г.

**Программа вступительного экзамена в аспирантуру  
по направлению 04.06.01 Химические науки**

**профили:**

- 02.00.01 Неорганическая химия
- 02.00.02 Аналитическая химия
- 02.00.03 Органическая химия
- 02.00.04 Физическая химия
- 02.00.05 Электрохимия
- 02.00.06 Высокомолекулярные соединения
- 02.00.11 Коллоидная химия
- 02.00.21 Химия твердого тела

Воронеж. 2016 г.

Программа вступительного экзамена в аспирантуру по направлению химические науки разработана на основе ФГОС по направлению ХИМИЯ.

### **Профиль (специальность) 02.00.01.Неорганическая химия**

Место и роль химии в современном естествознании. Предмет и задачи неорганической химии. Общая химия как фундамент химической науки в целом.

**Химическая атомистика.** Атомно-молекулярная теория. Химический элемент. Простое вещество. Химическое соединение. Аллотропия. Газовые законы. Современная химическая атомистика. Атом, молекул, кристалл. Молекулярная и немолекулярная форма кристаллов. Понятие о фазе – носителе свойств вещества в кристаллах немолекулярной структуры. Структурные формулы молекул и кристаллохимическое строение вещества. Стехиометрические законы и их современная трактовка. Соединения постоянного и переменного состава. Кристаллохимическое строение и свойства вещества. Понятие о дефектах кристаллической структуры. Область гомогенности фаз переменного состава. Дальтонида и бертоллида.

**Химическая термодинамика.** Основы термохимии. Закон Лавуазье-Лапласа. Закон Гесса. Аддитивность тепловых эффектов в многостадийных процессах. Термодинамические системы: изолированные, закрытые, открытые. Изобарные и изохорные процессы. Термодинамическая и термохимическая системы знаков. Функции состояния. Внутренняя энергия и энтальпия. Теплота и работа, их взаимосвязь. 1-ое начало термодинамики. Закон сохранения энергии. Критерий направленности химического процесса. Принцип Бертолли-Томпсона, его ограниченность. Энтропия системы. 2-ое начало термодинамики. Рост энтропии – критерий направления процесса в изолированных системах. Статистическая интерпретация энтропии. Движущая сила процесса в закрытых системах. Энтальпийный и энтропийный факторы. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца. Стандартная свободная энергия. Мера устойчивости соединения. Свободная и связанная энергия. Максимальная работа, совершенная системой.

**Химическая кинетика.** Скорость и механизм химической реакции. Закон действующих масс. Молекулярность реакции. Порядок реакции и механизм процесса. Лимитирующая стадия многостадийных реакций. Скорость реакции и температура. Распределение молекул по энергиям (Максвелл, Больцман). Энергия активации. Активный комплекс. Уравнение Аррениуса. Катализ. Катализаторы.

**Химическое равновесие.** Обратимые и необратимые процессы. Связь обратимости с равновесием. Истинное и ложное равновесие. Критерии установления равновесия реакции. Связь константы равновесия и свободной энергии Гиббса. Факторы, влияющие на положение равновесия. Принцип Ле-Шателье. Гетерофазные равновесия. Давление насыщенного пара. Процессы испарения, сублимации, кипения, плавления. Фазовая диаграмма воды. Правило фаз Гиббса. Понятие о термодинамике неравновесных процессов.

**Растворы.** Определение растворов. Термодинамический и кинетический аспекты формирования растворов. Способы выражения концентрации растворов. Растворение как физико-химический процесс. Энергетика процесса растворения. Понятие об идеальном, разбавленном и реальном растворе. Условие равновесия фаз – равенство химических потенциалов каждого компонента в сосуществующих фазах. Растворы твердые, жидкие и газообразные. Твердые растворы. Движущая сила образования твердых растворов. Типы твердых растворов. Твердые растворы замещения. Условия образования неограниченных твердых растворов замещения. Процессы упорядочения в твердых растворах. Твердые растворы внедрения, вычитания. Жидкие растворы. Природа жидкого состояния. Коллигативные свойства идеальных растворов. Давление пара. Закон Рауля. Криоскопия и эбуллиоскопия. Ос-

мос. Осмотическое давление. Закон Вант – Гоффа. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Закон разведения Оствальда. Основы теории сильных электролитов, образование ионных пар. Кажущаяся степень диссоциации. Современные теории кислот и оснований. Теория сольвосистем. Протонная и электронная теории. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Кислотно-основные индикаторы. Ионные взаимодействия в жидких растворах. Обменные реакции между ионами. Обратимые и необратимые процессы. Реакции нейтрализации и гидролиза. Степень и константа гидролиза. Производство растворимости. Электролиз расплавов и водных растворов солей. Потенциал разложения. Явление перенапряжения. Закон Фарадея. Электрохимическая коррозия металлов. Окислительно-восстановительные реакции. Направленность процессов, связанных с передачей электронов. Электрохимический ряд напряжений. Равновесие на границе металл - раствор. Стандартные электродные потенциалы и свободная энергия Гиббса. ЭДС гальванического элемента. Уравнение Нернста. Методы уравнивания ОВР: электронного баланса, метод полуреакций.

**Строение атома и Периодический закон Д.И. Менделеева.** Развитие представлений о строении атома. Планетарная модель Резерфорда. Оптические спектры и строение атома. Теория Бора. Дискретность энергии электрона в атоме водорода. Волновая природа электрона. Волновая функция и волновое уравнение. Радиальная и угловая составляющие волновой функции. Энергия, размер и направленность электронных облаков. Квантовые числа. Многоэлектронные атомы и периодическая система Д.И. Менделеева. Принципы и правила заполнения электронами атомных орбиталей. Принцип минимальной энергии, принцип Паули, правило Хунда. Современная трактовка периодического закона. Закономерности изменения основных параметров атома (атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону) в периодах и группах. Значение периодического закона. Протонно-нейтронная теория строения ядра. Изотопы и изобары. Устойчивость атомных ядер. Периодическая система атомных ядер.

**Теория химической связи.** Основные характеристики химической связи. Феноменологические теории ионной и ковалентной связи (Коссель, Льюис). Ионная связь и ее свойства: ненаправленность и ненасыщаемость. Модель «чистой» ионной связи в твердом теле. Премущественный вклад ионной связи и координационные числа атомов в ионных кристаллах. Ковалентная связь. Волновая природа ковалентной связи. Метод валентных связей. Направленность, насыщаемость и поляризуемость ковалентной связи. Координационные числа в ковалентных кристаллах. Способы перекрывания электронных облаков. Кратные связи. Метод валентных связей. Обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи. Гибридные волновые функции. Типы гибридизации и геометрия молекул. Максимальная валентность (ковалентность) элементов. Полярность ковалентной связи и молекулы в целом. Дипольный момент. Недостатки метода валентных связей. Метод молекулярных орбиталей. Приближение МО ЛКАО. Энергетические диаграммы простейших гомоядерных молекул, образованных элементами 1 и 2-ого периодов. Порядок связи, магнитные и оптические свойства. Энергетические диаграммы простейших гетероядерных молекул ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ). Водородная связь. Природа ее образования. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь и ее влияние на свойства молекул. Силы Ван-дер-Ваальса. Ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие. Металлическая связь и ее природа: многоцентровость, дефицит и обобществление электронов в кристалле. Свойства металлической связи: ненаправленность и ненасыщаемость. Размерный фактор и координационные числа в металлических кристаллах. Плотные и плотнейшие упаковки атомов в металлических кристаллах (ОЦК, ГЦК, ГПУ). Ковалентно-металлическая связь в переходных металлах.

**Химия твердого состояния. Металлохимия.** Особенности твердого состояния

вещества. Кристаллическое, аморфное и стеклообразное состояние. Понятие о зонной теории. Особенности полупроводникового состояния вещества. Собственная и примесная проводимость. Критерии и предсказание полупроводимости. Физико-химический анализ как один из основных методов исследования взаимодействия в твердом теле. Правило фаз и его вывод на основе равенства химических потенциалов каждого компонента в сосуществующих фазах. Принципы непрерывности и соответствия (корреляции) Н.С. Курнакова. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. Простая эвтектика. Неограниченная растворимость в твердом состоянии. Ограниченная растворимость в твердом состоянии (эвтектические и перитектические твердые растворы). Образование химических соединений в двухкомпонентных системах. Характер плавления соединений: дистектика, перитектика. Нестехиометрия соединений. Природа химической связи и ширина области гомогенности. Современные представления о дальтонидах и бертоллидах. Сингулярная точка. Диаграммы состав - свойство. Законы Курнакова в металлических системах. Превращения в твердом состоянии: распад и упорядочивание твердых растворов, соединения Курнакова. Фазы Лавеса, фазы внедрения, электронные соединения Юм-Розери, валентно-химические соединения.

**Комплексные соединения.** Современные представления о химической связи в комплексных соединениях. Метод валентных связей, возможности метода. Теория кристаллического поля. Энергетическое расщепление d-орбиталей в октаэдрическом, квадратном и тетраэдрическом поле лигандов. Магнитные и оптические свойства комплексов с позиции теории кристаллического поля. Понятие о теории поля лигандов (метод молекулярных орбиталей). Спектрохимический ряд и π-связывание лигандов.

**Периодический закон как основа химической систематики.** Этапы развития периодического закона. Принцип инвариантности положения элемента. Периоды и группы. Групповая и типовая аналогия. Типические элементы. Полные и неполные электронные аналоги. Вторичная и внутренняя периодичность и их проявление в изменениях орбитальных радиусов и потенциалов ионизации. Горизонтальная аналогия. Диагональная аналогия. Классификация химических элементов по типу и заселенности электронных орбиталей. Полудлинная и длинная формы периодической системы.

**Простые вещества как гомоатомные соединения.** Химическое и кристаллохимическое строение простых веществ. Металлы и неметаллы в периодической системе. Граница Цинтля. Физические свойства простых веществ. Химические свойства простых веществ. Особочистые вещества. Новые направления в современном материаловедении с использованием простых веществ.

**Бинарные химические соединения.** Классификация бинарных химических соединений. Изозлектронные ряды. Изменение характера связи и типа кристаллической структуры в изозлектронных рядах. Постоянство и переменность состава. Оксиды. Водородные соединения. Галогениды. Пниктогениды. Карбиды, силициды, бориды. Интерметаллические соединения.

**Сложные химические соединения.** Сложные химические соединения. Их классификация. Гидроксиды как характеристические соединения. Современная концепция формульного состава гидроксидов. Кислотно-основные свойства. Амфотерность гидроксидов. Окислительно-восстановительные свойства гидроксидов. Соли кислородосодержащих кислот. Комплексные соединения.

**Водород и его важнейшие соединения.** Уникальное положение водорода в периодической системе. Изотопы водорода. Атомарный и молекулярный водород. Физические и химические свойства водорода. Гидриды и водородные соединения элементов. Получение водорода. Комплексные соединения с участием водорода. Вода. Пероксид водорода.

**Элементы I группы ПС.** Особенности химии лития. Природные соединения и

получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения лития. Соединения лития с другими неметаллами. Соли лития. Металлохимия. Характеристика элементов IA-группы. Природные соединения и получение щелочных металлов, их физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с другими неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот. Металлохимия. Характеристика элементов IB-группы. Природные соединения и получение металлов. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот. Металлохимия.

**Элементы II группы ПС.** Особенности бериллия. Природные соединения и получение, физические и химические свойства бериллия. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот и комплексные соединения. Металлохимия бериллия. Особенности химии магния. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Двойные соли. Шениты. Комплексы. Соединения с неметаллами. Металлохимия магния. Характеристика элементов подгруппы кальция. Характеристические соединения. Соли кислородосодержащих кислот и комплексы. Металлохимия. Характеристика элементов II B-группы. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот и комплексные соединения.

**Элементы III группы ПС.** Особенности химии бора. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства бора. Характеристические соединения. Борные кислоты. Бура. Соединения с другими неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот и комплексные соединения. Соединения низших степеней окисления. Металлохимия. Характеристика элементов подгруппы скандия и PЗЭ. Природные соединения и получение металлов. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соли кислородосодержащих кислот и комплексные соединения. Металлохимия.

**Элементы IV группы ПС.** Общая характеристика элементов IV группы. Особенности химии углерода. Углерод в природе. Физические и химические свойства углерода. Характеристические соединения. Оксиды углерода. Угольная и тиоугольная кислоты. Надугольные кислоты. Карбаминовая кислота. Мочевина. Соединения с другими неметаллами. Сероуглерод Циан. Циановодород и синильная кислота. Галогеноцианиды. Цианамид. Циановая кислота и ее изомерные формы. Родановодород. Родан. Особенности химии кремния. Природные соединения и получение кремния. Физические и химические свойства кремния. Характеристические соединения. Оксиды кремния. Кремниевые кислоты. Силаны. Галогениды кремния. Кремнефтористоводородная кислота. Соединения с другими неметаллами. Нитрид кремния. Простые и сложные силикаты. Алюмосиликаты. Стекло. Ситаллы. Металлохимия кремния. Характеристика элементов IVA-группы. Природные соединения и получение германия, олова и свинца. Физические и химические свойства. Характеристические соединения и соединения с неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот. Комплексные соединения. Общая характеристика элементов подгруппы титана. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот. Комплексные соединения. Металлохимия элементов подгруппы титана.

**Элементы V группы ПС.** Характеристика элементов V группы. Особенности химии азота. Азот в природе и его получение. Физические и химические свойства азота. Водородные соединения азота. Кислородные соединения азота. Соединения с другими неметаллами. Соединения с металлами. Особенности химии фосфора. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Оксиды фосфора. Фосфорсодержащие кислоты и их соли. Соединения фосфора с неметаллами. Соединения с металлами. Характеристика элементов VA-группы. Природные соединения и получение. Простые вещества, фи-

зические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с другими неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот. Комплексные соединения. Металлохимия. Характеристика элементов подгруппы ванадия. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с другими неметаллами. Ванадилы. Соли кислородосодержащих кислот и комплексные соединения. Металлохимия элементов V B-группы.

**Элементы VI группы ПС.** Общая характеристика элементов VI группы. Особая роль кислорода в химии. Кислород в природе и его получение. Озон. Физические и химические свойства кислорода. Оксиды металлов. Оксиды неметаллов. Пероксиды, супероксиды и озониды. Особенности химии серы. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства серы. Характеристические соединения. Оксиды. Кислоты, содержащие серу, и их соли. Соединения серы с другими неметаллами. Сульфиды и полисульфиды металлов. Полисульфаны. Характеристика элементов VI A-группы. Природные соединения и получение селена и теллура. Простые вещества, физические и химические свойства. Характеристические соединения и соли селен- и теллурсодержащих кислот. Соединения с другими неметаллами. Комплексные соединения. Соединения с металлами. Характеристика элементов подгруппы хрома. Природные соединения и получение металлов. Физические и химические свойства. Характеристические соединения: оксиды и гидроксиды. Соединения с другими неметаллами. Соли кислородсодержащих кислот и комплексные соединения. Кластеры молибдена и вольфрама. Металлохимия.

**Элементы VII группы ПС.** Общая характеристика элементов VII группы. Особенности фтора. Эффект обратного экранирования. Природные соединения и получение фтора. Фторид водорода и фториды металлов. Соединения фтора с неметаллами. Особенности химии хлора. Природные соединения и получение хлора. Физические и химические свойства. Гидролитическое диспропорционирование. Характеристические соединения и соли хлорсодержащих кислот. Характеристика элементов подгруппы марганца. Природные соединения и получение металлов. Физические и химические свойства. Характеристические соединения с неметаллами. Соли кислородсодержащих кислот и комплексные соединения. Металлохимия.

**Элементы VIII группы ПС.** Характеристика элементов VIII группы. Элементы VIIIA группы. Особенности гелия и неона. Инертные и благородные газы в природе. Физические свойства благородных газов. Клатраты. Валентно-химические соединения благородных газов. Роль химии благородных газов в развитии периодической системы Д.И. Менделеева. Характеристика элементов триады железа. Природные соединения и получение железа, кобальта и никеля. Простые вещества. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Карбонилы элементов триады железа. Металлохимия. Черная металлургия. Чугуны и стали. Характеристика платиноидов. Природные соединения, получение и аффинаж платиновых металлов. Простые вещества. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородсодержащих кислот и комплексные соединения. Роль и значение платиноидов в становлении и развитии химии комплексных соединений. Металлохимия.

**Радиоактивные элементы. Радиоактивность.** Радиоактивные и синтезированные элементы. Общая характеристика. Радиоактивные аналоги стабильных элементов ПС. Полоний. Астат. Радон. Франций. Радий. Прометий. Металлы семейства актиноидов. Положение актиноидов в периодической системе. Актиноидная концепция Сиборга. Актиний. Торий. Протактиний. Уран. Нептуний. Плутоний. Америций. Кюрий и кюриды. Трансактиноиды. Многоплановость проблемы конца ПС.

#### **Примерные вопросы к экзамену:**

1. Современная химическая атомистика. Атом, молекула, кристалл. Понятие о

- фазе – носителе свойств вещества немолекулярной структуры.
2. Правило фаз Гиббса. Фазовая диаграмма воды.
  3. Твердые растворы. Типы твердых растворов. Условия образования неограниченных твердых растворов замещения. Процессы упорядочения в твердых растворах.
  4. Метод молекулярных орбиталей. Приближение МО ЛКАО. Энергетические диаграммы простейших гомоядерных молекул, образованных элементами 1 и 2-ого периодов.
  5. Современные представления о химической связи в комплексных соединениях. Теория кристаллического поля.
  6. Классификация бинарных химических соединений. Изозлектронные ряды. Изменение характера связи и типа кристаллической структуры в изозлектронных рядах.
  7. Характеристика элементов IA-группы. Природные соединения и получение щелочных металлов, их физические и химические свойства. Характеристические соединения.
  8. Химия серы. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства серы. Характеристические соединения. Оксиды. Кислоты, содержащие серу, и их соли. Соединения серы с другими неметаллами. Сульфиды и полисульфиды металлов. Полисульфаны.
  9. Общая характеристика элементов VII группы. Особенности химии фтора. Эффект обратного экранирования. Природные соединения и получение фтора. Фторид водорода и фториды металлов. Соединения фтора с неметаллами.
  10. Характеристика элементов триады железа. Природные соединения и получение железа, кобальта и никеля. Простые вещества. Физические и химические свойства. Характеристические соединения.

#### **Литература:**

1. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. - М.: Высш. Шк. - 2007. - 526 с.
2. Гончаров Е. Г. Теоретические основы неорганической химии / Е. Г. Гончаров, Ю. П. Афиногенов, В. Ю. Кондрашин, А. М. Ховив. - Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2014. – 589 с.
3. Гончаров Е. Г. Общая химия (избранные главы) / Е. Г. Гончаров, Ю. П. Афиногенов, А. М. Ховив. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. - 2010. – 404 с.
4. Неорганическая химия: в 3т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : Академия. - 2004.
5. Хаускрофт К. Современный курс общей химии: в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констэбл. - М.: Мир, 2002. - Т. 1. – 540 с.
6. Некрасов Б. В. Основы общей химии: в 2 т. / Б. В. Некрасов.- СПб.: Лань. - 2003.
7. Физико-химический анализ многокомпонентных систем / Ю. П. Афиногенов, Е. Г. Гончаров, Г. В. Семенова, В. П. Зломанов. - М.: МФТИ. - 2006. – 332 с.

#### **Профиль (специальность) 02.00.02. Аналитическая химия**

**Предмет и задачи аналитической химии.** Этапы исторического развития и значение аналитической химии для решения проблем фармации. Виды и объекты анализа. Методы аналитической химии и их классификация. Цели аналитического определения: точность, чувствительность, экспрессность и избирательность. Общая схема аналитического определения.

**Метрология химического анализа.** Систематические, случайные и грубые ошибки. Статистические характеристики случайных ошибок. Расчет результатов анализа.

**Общая характеристика реакций в растворе.** Химическое равновесие и закон действия масс. Факторы, влияющие на химическое равновесие: температура, ионная сила раствора, комплексообразование, окислительно-восстановительные реакции, образование малорастворимых и малодиссоциированных соединений. Концентрация растворов. Условие материального баланса и электронейтральности.

Ионная сила растворов. Конкурирующие реакции, коэффициент побочной реакции.

Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия.

**Качественный химический анализ.** Классификация методов качественного анализа (дробный и систематический, макро-, полумикро-, микро-, ультрамикрoанализ). Аналитические реакции и реагенты, используемые в качественном анализе (специфические, селективные, групповые).

Использование качественного анализа в фармации. Качественный анализ катионов и анионов. Аналитическая классификация катионов по группам: сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная, кислотнo-основная.

Кислотно-основная классификация катионов по группам. Систематический анализ катионов по кислотно-основному методу. Аналитические реакции катионов различных аналитических групп. Качественный анализ анионов. Аналитическая классификация анионов по группам (по способности к образованию малорастворимых соединений, по окислительно-восстановительным свойствам). Ограниченность любой классификации по группам. Аналитические реакции анионов различных аналитических групп. Методы анализа смесей анионов различных аналитических групп. Анализ смесей катионов и анионов (качественный химический анализ вещества).

Методы выделения, разделения и идентификации катионов и анионов.

**Химические методы анализа.**

**Гравиметрический метод анализа.** Понятие о гетерогенном равновесии. Закон распределения. Константа гетерогенного равновесия. Условия образования и растворения осадков: эффекты одноименного иона, ионной силы, конкурирующих химических реакций. Влияние pH на полноту осаждения малорастворимых гидроксидов и малорастворимых солей слабых кислот.

Дробное осаждение и дробное растворение осадков. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие. Механизм образования кристаллических и аморфных осадков.

Влияние различных факторов на структуру и дисперсность осадка. Поверхностное и внутреннее соосаждение. Старение осадков. Осаждаемая и гравиметрическая форма и требования к ним в анализе. Расчеты гравиметрических определений. Примеры гравиметрических определений.

**Титриметрический анализ.** Характеристика метода. Стандартные растворы. Способы титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Расчеты титрования.

Протолитическая теория кислот и оснований. Автопротолиз воды. Ионное произведение воды. Константы кислотности и основности. Расчет pH в растворах сильных и слабых протолитов, амфолитов. Буферные растворы

Кислотно-основные индикаторы. Ионная, хромофорная теории индикаторов. Индикаторные ошибки.

Кривые кислотно-основного титрования. Расчет, построение и анализ типичных кривых титрования сильной и слабой кислоты щелочью. Выбор индикатора на кривой титрования.

Титрование в неводных средах. Сущность метода кислотно-основного титрования в неводных средах. Классификация растворителей, применяемых в неводном

титровании (протонные, апротонные). Фактор, определяющий выбор протолитического растворителя. Применение кислотно-основного титрования в неводных средах.

**Комплексонометрическое титрование.** Равновесие в растворах комплексных соединений. Факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений: природа иона металла и лиганда, заряд, ионный радиус, среда. Распределение металла между несколькими комплексами. Этилендиаминтетрауксусная кислота и ее комплексы с металлами.

Хелатометрическое титрование. Кривые титрования, их расчет и построение. Влияние различных факторов на скачок на кривой титрования (устойчивость комплексов, концентрация ионов металла и комплексона, pH раствора). Индикаторы комплексонометрии. Принцип действия и требования, предъявляемые к металлхромным индикаторам.

**Окредметрия.** Равновесный окислительно-восстановительный потенциал и константа равновесия реакции. Расчет электродного потенциала полуреакций. Понятие о реальном потенциале. Кривые титрования. Способы определения точки эквивалентности.

Обзор методов окредметрии: перманганатометрия, дихроматометрия, иодометрия, броматометрия.

**Методы разделения и концентрирования.** Классификация методов разделения и концентрирования веществ в аналитической химии.

**Сорбционные методы.** Классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса, геометрическим признакам неподвижной фазы. Количественное описание сорбционных процессов. Сорбенты.

**Экстракция.** Сущность метода. Закон распределения. Основные количественные характеристики. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Классы экстрагентов.

*Осаждение и соосаждение.*

**Физико-химические методы анализа.**

**Хроматографические методы.** История развития и классификация методов хроматографии по применяемой технике, механизму разделения веществ, по агрегатному состоянию и способу относительного перемещения фаз.

Теоретические основы метода. Хроматографический пик и его элюционные характеристики. Теории сорбции, теоретических тарелок. Кинетическая теория хроматографии.

Газовая хроматография. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Ионообменная и ионная хроматография.

Тонкослойная хроматография. Распределительная хроматография. Хроматография на бумаге.

Осадочная хроматография. Понятие о ситовой (эксклюзионной) хроматографии. Гель-хроматография.

**Спектральные методы анализа.** Классификация спектральных методов. Спектральные характеристики и шкала электромагнитных волн. Эмиссионный спектральный анализ. Атомные спектры. Качественный и количественный эмиссионный анализ. Пламенная фотометрия и ее применение в медицине и фармации.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Законы светопоглощения. Оптическая плотность и светопропускание. Молекулярный коэффициент поглощения. Аддитивность оптической плотности. Электронные спектры поглощения.

Методы абсорбционного анализа. Фотометрия и спектрофотометрия. Их применение в фармации для качественного и количественного определения. Анализ многокомпонентных систем. Дифференциальный фотометрический анализ. Экстракционно-фотометрический анализ.

Инфракрасная спектроскопия. Структурно-групповой и количественный анализ органических и неорганических веществ по ИК спектрам.

Атомно-абсорбционный анализ. Аппаратура. Количественный атомно-абсорбционный анализ и его погрешности.

**Электрохимические методы анализа.** Классификация электрохимических методов. Обратимые и необратимые электрохимические системы. Ионметрия. Ионселективные электроды. Виды и примеры мембранных электродов.

Прямая ионметрия. Потенциометрическое титрование. Сущность кулонометрии при постоянном потенциале. Кулонометрическое титрование.

#### Примерные вопросы к экзамену:

1. Ионная сила растворов. Конкурирующие реакции, коэффициент побочной реакции. Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия.
2. Качественный анализ катионов и анионов. Аналитическая классификация катионов по группам: сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная, кислотно-основная.
3. Титриметрический анализ. Характеристика метода. Стандартные растворы. Способы титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Расчеты титрования.
4. Методы оксредметрии: перманганатометрия, дихроматометрия, иодометрия, броматометрия.
5. Теоретические основы хроматографии. Хроматографический пик и его элюционные характеристики. Теории сорбции, теоретических тарелок. Кинетическая теория хроматографии.
6. Осадочная хроматография. Понятие о ситовой (эксклюзионной) хроматографии. Гель-хроматография.
7. Эмиссионный спектральный анализ. Атомные спектры. Качественный и количественный эмиссионный анализ. Пламенная фотометрия и ее применение в медицине и фармации.
8. Фотометрия и спектрофотометрия. Анализ многокомпонентных систем. Дифференциальный фотометрический анализ. Экстракционно-фотометрический анализ.
9. Инфракрасная спектроскопия. Структурно-групповой и количественный анализ органических и неорганических веществ по ИК спектрам.
10. Прямая ионметрия. Потенциометрическое титрование. Сущность кулонометрии при постоянном потенциале. Кулонометрическое титрование.

#### Литература:

1. Основы аналитической химии : в 2 т. Т.1 : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Т.А. Большова и др.] ; под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд., стер. – М. : Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Основы аналитической химии : в 2 т. Т.2 : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Н.В. Алов и др.] ; под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд., стер. – М. : Издательский центр «Академия», 2012. – 416 с.
3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. / ред.: Р. Кельнер [и др.]; пер. с англ.: А.Г. Борзенко [и др.] под ред. Ю.А. Золотова . – М. : Мир : АСТ, 2004 . – Т. 2 . – 2004 . – 728 с.
4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. / ред.: Р. Кельнер [и др.]; пер. с англ.: А.Г. Борзенко [и др.] под ред. Ю.А. Золотова . – М. : Мир : АСТ, 2004 . – Т. 1 . – 2004 . – 608 с.

5. Васильев В.П. Аналитическая химия : в 2 кн. : учебник для студ. вузов , обуч. по хим.-технол. специальностям / В.П. Васильев . – 4-е изд., стер. – М. : Дрофа, 2004 . – Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа . – 2004 . – 366 с.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия : в 2 кн. : учебник для студ. вузов , обуч. по хим.-технол. специальностям / В.П. Васильев . – 4-е изд., стер. – М. : Дрофа, 2004. – Кн. 2: Физико-химические методы анализа . – 2004 . – 383с.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия : лабораторный практикум : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по направлениям подгот. дипломир. специалистов хим.-технол. профиля / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина ; под ред. В.П. Васильева . – М. : Дрофа, 2006 . – 414с.
8. Аналитическая химия в 3 т: [учебник для студентов вузов, обуч. по спец. «Химия»] / под ред. Л.Н. Москвина. – М. : Academia, 2008. – Т. 1: Методы идентификации и определения веществ / [А.А. Белюстин и др.] . – 2008 . – 574с.
9. Аналитическая химия в 3 т: [учебник для студентов вузов, обуч. по спец. «Химия»] / под ред. Л.Н. Москвина. – М. : Academia, 2008. – Т. 2: Методы разделения веществ и гибридные методы анализа / [И.Г. Зенкевич и др.] . – 2008 . – 299 с.
10. Аналитическая химия в 3 т: [учебник для студентов вузов, обуч. по спец. «Химия»] / под ред. Л.Н. Москвина. – М. : Academia, 2008. – Т. 3: Химический анализ / [И.Г. Зенкевич и др.] . – 2010 . – 364с.
11. Кристиан Г. Аналитическая химия = Analytical chemistry : в 2 т. / Г. Кристиан . – М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2009 . – 623 с.
12. Кристиан Г. Аналитическая химия = Analytical chemistry : в 2 т. / Г. Кристиан . – М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2009 . – Т. 2 / пер. с англ. А.В. Гармаша [и др.] . – 504 с.

### **Профиль (специальность) 02.00.03. Органическая химия**

Предмет органической химии и основные этапы её развития. Основные источники органического сырья. Краткие сведения о методах выделения, очистки и идентификации органических соединений. Представление о радикалах и функциональных группах. Гомологические ряды. Формирование и основные положения теории строения органических соединений. Представления об основных типах структурных фрагментов органических молекул: простые и кратные связи, углеродные цепи и циклы, функциональные группы. Структурные формулы как средство отражения строения органических соединений. Структурная изомерия и её основные разновидности. Понятие о пространственной изомерии. Значение теории строения для развития органического синтеза. Качественная картина описания двухцентровых локализованных связей в рамках метода МО ЛКАО, основные типы перекрывания при формировании связей с участием s- и p-АО. Связывающие и разрыхляющие МО  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей и их основные характеристики: относительная энергия, узловые свойства, распределение электронной плотности. Полярность связи в терминах теории МО. Общие представления о многоцентровых делокализованных МО, зависимость энергии от типа перекрывания АО и баланса связывающих и разрыхляющих взаимодействий, электронная плотность на атоме, порядок связи. Трактовка распределения электронной плотности на основе представлений об электронных эффектах атомов и многоатомных групп, пространственные эффекты, способы изображения распределения электронной плотности. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии и механизме реакции. Кинетический и термодинамический контроль. Гетерогенный и гомогенный катализ.

**Алканы.** Гомологический ряд, номенклатура, изомерия, алкильные радикалы. Природные источники. Основные методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление галоген- и кислородсодержащих соединений, реакция Вюрца, декарбосилирование и электролиз солей карбоновых кислот. Промышленные способы получения алканов. Электронное строение насыщенных углеводородов: качественная картина формирования делокализованных МО метана в результате взаимодействия  $1s$  АО четырех атомов водорода с  $2s$  и  $2p$  АО углерода, переход к локализованным двухцентровым МО, соответствующим индивидуальным связям C-H, на основе представлений об  $sp^3$ -гибридизации. Использование этих представлений для описания  $\sigma$ -связей C-C в алканах. Длины связей и валентные углы. Пространственное строение алканов, вращательная изомерия, конформации и их относительные энергии. Физические свойства алканов и их зависимость от длины и степени разветвленности углеродной цепи. Спектральные характеристики алканов. Химические свойства как основа методов переработки углеводородного сырья. Реакции, включающие гомолитический тип разрыва связи. Термолитические превращения, свободные радикалы, качественная трактовка их электронного строения на основе представлений об  $sp^2$ -гибридизации, факторы, определяющие относительную стабильность свободных радикалов, их превращение в условиях термического крекинга. Общие представления о механизме цепных свободно-радикальных реакций замещения в алканах: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление. Гетеролитический тип разрыва связей в алканах. Термические превращения на гетерогенных кислотных катализаторах. Карбокатионы, их электронное строение и факторы, определяющие относительную стабильность, основные пути превращений. Реакции алканов в сверхкислых системах: образование промежуточных частиц с трехцентровой двухэлектронной связью, полимеризация и электрофильное замещение. Каталитический риформинг. Основные пути использования насыщенных углеводородов.

**Циклоалканы.** Классификация и номенклатура, структурная изомерия. Синтетические методы построения насыщенных циклов: циклизация дигалогеналканов по реакции Вюрца, взаимодействие diazometана с алкенами, синтезы на основе малонового эфира и дикарбоновых кислот, диеновый синтез. Гидрирование ароматических углеводородов. Формирование циклов в промышленных процессах переработки алканов. Представление о пространственном строении циклоалканов. Конформации циклогексана и его гомологов, экваториальные и аксиальные связи, геометрическая изомерия производных циклогексана. Пространственное строение других циклоалканов. Относительная устойчивость циклов по данным теплот сгорания и взаимопревращений циклов разных размеров. Химические свойства циклопентана и циклобутана. Проявление особенностей строения циклопропана в его химических свойствах. Общие представления о средних и макроциклах. Полициклические насыщенные углеводороды. Типы бициклических систем и их номенклатура. Соединения с изолированными циклами. Спираны. Конденсированные системы, декалин и его пространственное строение, представления о полициклических системах терпенов и стероидов. Каркасные соединения, алмазант и структура алмаза. Катенаны. Ротаксаны.

**Алкены.** Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов и промышленное получение олефинов путем термических превращений насыщенных углеводородов, частичное гидрирование тройной связи, дегидрогалогенирование и правило Зайцева, дегалогенирование, дегидратация, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований, превращения карбонильной группы в двойную углерод-углеродную связь по реакции Виттига. Описание электронного строения алкенов в терминах локализованных  $\sigma$ - и  $\pi$ -МО. Геометрическая изомерия в ряду алкенов. Физические свойства и спектральные характеристики алкенов. Основные типы механизмов в превращениях алкенов.

Реакции элект-рофильного присоединения кислот, галогенводородов, воды, галогенов, галогеналкилов. Ориентация в реакциях присоединения электрофильных реагентов (правило Марковникова) и её интерпретация на основе представлений о механизме реакции и относительной стабильности изомерных карбокатионов. Стереохимия электрофильного присоединения. Перекисный эффект и обращение ориентации присоединения бромистого водорода как результат изменения механизма реакции. Реакции радикального присоединения. Реализация основных типов механизмов в других химических свойствах алкенов. Изомеризация и относительная стабильность структурных и пространственных изомеров алкенов. Окислительные превращения: эпоксидирование, цис- и транс-гидроксилирование, окислительное расщепление, озонлиз, превращения в присутствии соединений палладия. Катионная, свободно-радикальная и координационная полимеризация алкенов, теломеризация. Реакции алкенов по аллильному положению: галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз. Аллильная  $\pi$ -электронная система,  $p$ ,  $\pi$ -сопряжение, качественное описание в терминах теории МО и характер распределения электронной плотности в аллильном катионе, радикале и анионе.

**Алкадиены.** Классификация, номенклатура и изомерия диенов. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения по реакциям дегидрирования, дегидрохлорирования, дегидратации. Получение дивинила из этилового спирта. Электронное строение: сопряжение кратных связей ( $\pi$ ,  $\pi$ -сопряжение), представления о делокализованных  $\pi$ -МО сопряженных диенов. Химические свойства сопряженных диенов: каталитическое гидрирование, восстановление щелочными металлами в присутствии источников протонов, электрофильное присоединение галогенов и галогенводородов и ориентация в этих условиях кинетического и термодинамического контроля. Диеновый синтез, представления о разрешенных и запрещенных по симметрии реакциях циклоприсоединения с позиций рассмотрения граничных МО реагентов. Циклоолигомеризация. Разновидности линейной полимеризации и её техническое значение. Природный и синтетический каучук. Кумулены: получение, электронное и пространственное строение на основе представлений об  $sp$ -гибридизации. Химические свойства: восстановление, гидратация, димеризация, изомеризация.

**Алкины.** Изомерия и номенклатура алкинов. Способы образования тройной связи, основанные на реакциях дегидрогалогенирования. Карбидный и пиролизный методы получения ацетилена: МО-описание тройной связи на основе представлений об  $sp$ -гибридизации. Физические свойства и основные спектральные характеристики алкинов. Химические свойства алкинов: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в жидком аммиаке, гидратация (реакция Кучерова), присоединение спиртов, карбоновых кислот, галогенводородов, цианистого водорода и синтетическое значение этих реакций. Нуклеофильное присоединение к тройной связи и синтетическое значение этих реакций для получения виниловых производных. Превращение ацетилена в винилацетилен, реакции присоединения к тройной связи винилацетилена и их синтетическое значение. Циклоолигомеризация алкинов, алкины как диенофилы. Окислительные превращения алкинов. Кислотные свойства алкинов-1, ацетилениды, использование кислотных свойств алкинов и реакций ацетиленидов для синтеза соединений, содержащих тройную связь.

**Ароматические углеводороды (арены).** *Бензол и его гомологи*, изомерия, номенклатура. Источники ароматических углеводородов. Противоречие между формальной ненасыщенностью бензольного кольца и химическими свойствами бензола: относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, термохимия гидрирования и сгорания бензола, его образования в рамках диспропорционирования циклогексена («необратимый катализ» Зелинского).  $\pi$ -МО бензола, характерные признаки ароматичности, правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы. Физические свойства и основные спектральные характеристики бензола и его гомологов. Реакции ароматического электрофильного замещения

(изотопный обмен, сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование). Значение реакций электрофильного замещения как основы методов переработки ароматических углеводородов.  $\pi$ -,  $\sigma$ -комплексы, пентадиенильная  $\pi$ -электронная система, её несвязывающая МО и характер распределения электронной плотности. Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции. Реакции радикального замещения и присоединения.  $\pi$ -Комплексообразование аренов с переходными металлами. **Алкилбензолы**. Способы получения и использование реакций алкилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца-Фиттига. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов, образование стабильных арениевых ионов. Дезалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции радикального замещения в боковой цепи, бензильная  $\pi$ -электронная система. Окислительные превращения алкилбензолов, реакции дегидрирования и их промышленное значение для получения стирола и дивинилбензола, полимеризация и сополимеризация этих соединений, основные пути использования полимеров на их основе. Фенилацетилен. **Дифенил- и трифенилметан**, их получение и свойства. Кислотные свойства углеводородов, шкала C-H кислотности, карбанионы и факторы, определяющие их относительную стабильность. Дифенилэтаны, стильбен, толан. Дифенил, способы его получения, строение. Представления о влиянии заместителей на легкость взаимного вращения и степень копланарности бензольных колец. Зависимость сопряжения между их  $\pi$ -электронными системами от степени копланарности и её проявления в электронных спектрах производных дифенила. Ароматичность дифенила, реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на неё заместителей. **Нафталин**, его источники. Изомерия и номенклатура производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: каталитическое гидрирование и восстановление натрием в жидком аммиаке, окисление и влияние заместителей на направление этой реакции. Реакции электрофильного замещения, факторы, влияющие на ориентацию в этих реакциях, их техническое значение для синтеза производных нафталина. **Антрацен**. Изомерия и номенклатура производных. Синтез антрацена из соединений бензольного ряда. Электронное строение и ароматичность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Фотоокисление и фотодимеризация. Антрацен в диеновом синтезе. **Фенантрен**. Изомерия и номенклатура производных. Электронное строение и ароматичность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения.

**Оптическая изомерия органических соединений**. Хиральность молекул и её проявление в оптической активности соединений. Асимметрический атом углерода. Абсолютная конфигурация. Проекционные формулы. Энантиомеры и рацематы. Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода, диастереомеры, эритро- и treo-формы, мезо-форма. Связь между числом асимметрических атомов углерода и числом стереоизомеров. Рацемизация. Принципы разделения рацематов. Понятие об асимметрическом синтезе. Представления об оптической активности соединений, не содержащих асимметрического атома углерода. **Галогенпроизводные углеводородов**. Классификация. Галогенпроизводные типа  $C_{sp^3}-Hal$ . Моногалогеналканы, их изомерия и номенклатура. Способы образования связи углерод-галоген, её полярность и зависимость от строения углеводородного радикала и природы атома галогена. Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атомов галогенов и дегидрогалогенирование, представление о механизмах  $S_N1$ ,  $S_N2$ ,  $E_N1$ ,  $E_N2$  и их обоснование данными кинетики и стереохимии. Влияние различных факторов (строение галогеналкана, природа и концентрация нуклеофила, природа растворителя и катализатора) на их соотношение. Восстановление галогеналканов водородом, их взаимодействие с металлами: образование металлогалогенных соединений.

ний, реакция Вюрца. Галогенпроизводные типа  $C_{sp^2}-Hal$ . Галогеналкены и галогенарены. Методы синтеза. Строение и особенности реакционной способности. Галогенпроизводные типа  $C_{sp}-Hal$ . Галогеналкины. Строение, синтез, реакционная способность.

**Алкано́лы.** Изомерия, классификация, номенклатура. Способы введения гидроксильной группы в молекулу: присоединение воды к алкенам, гидролиз связи  $C-Na$ , восстановление карбонильной и сложноэфирной групп, синтеза с помощью металлорганических соединений. Промышленные способы получения простейших алканолов. Электронная природа и полярность связей  $C-O$  и  $O-H$ , водородная связь, её проявление в свойствах и спектральных характеристиках алканолов. Химические свойства: кислотнo-основные свойства, замещение гидроксильной группы при действии минеральных и органических кислот, их галогенангидридов, дегидратация, этерификация. Присоединение алканолов к алкенам, алкинам, образование простых эфиров. Взаимодействие с карбоновыми кислотами и их производными. Окисление и дегидратация спиртов. Основные пути применения. **Полиолы.** Гликоли, способы их получения, химические свойства: окисление, превращение в эпоксиды, дегидратация, пинаколиновая перегруппировка. Глицерин: методы синтеза, образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация. Применение глицерина и его производных. Алкенолы и алкинолы. Ароматические спирты: синтез, свойства. Соединения со связями  $C_{sp^2}-OH$ . Енолы. Методы получения. Особенности строения и реакционной способности. Таутомерия енолов и карбонильных соединений. **Фенол и его гомологи.** Номенклатура, изомерия. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое кольцо: щелочное плавление солей ароматических сульфокислот, гидролиз галогенпроизводных аренов, солей диазония, кумольный способ получения фенолов. Химические свойства. Кислотность, образование фенолятов, простых и сложных эфиров. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Особенности их протекания и проведения. Перегруппировка сложных эфиров фенолов. Конденсация с карбонильными соединениями. Карбоксилирование фенолов. Гидрирование и окисление. **Многоатомные фенолы:** пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин. Основные методы синтеза. Особенности реакционной способности. Нахождение в природе.

Классификация, номенклатура. Диалкиловые эфиры: основные способы получения, взаимодействие с кислотами Льюиса, расщепление, окисление. Циклические простые эфиры: диоксан, тетрагидрофуран. **Эпоксиды:** получение, изомеризация, взаимодействие с галогенводородами, водой, спиртами, аммиаком и аминами, магнийорганическими соединениями. Эпихлоргидрин, этиленоксид.

**Альдегиды и кетоны.** Классификация, изомерия, номенклатура. Способы образования карбонильной группы: окисление и дегидрирование спиртов, гидролиз геминальных дигалогенпроизводных, озонолиз и окислительное расщепление алкенов, гидратация алкинов, оксосинтез. Синтез оксосоединений из карбоновых кислот и их производных. Электронное строение карбонильной группы, основные спектральные характеристики и физические свойства. Химические свойства. Реакции нуклеофильного присоединения: гидратация, образование бисульфитных производных, взаимодействие со спиртами, галогенводородами, пятихлористым фосфором, гидроксиламином, аминами. Геометрическая изомерия оксимов, перегруппировка Бекмана. Окисление и восстановление альдегидов и кетонов. Восстановительное аминирование. Галогенирование альдегидов и кетонов. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства оксосоединений. Альдольно-кетоновая конденсация, её механизм при кислотном и основном катализе. Полимеризация альдегидов. **Ароматические альдегиды и кетоны.** Специфические способы синтеза. Особенности их строения и реакционной способности. **Дикарбонильные соединения.** Классификация, номенклатура. Основные способы синтеза. 1,2-Дикарбонильные соединения: глиок-

саль, метилглиоксаль. Диметилглиоксим и комплексы металлов на его основе. Бензил. 1,3-Дикарбонильные соединения: кето-енольная таутомерия, алкилирование, ацилирование, образование хелатных комплексов с ионами металлов. Понятие о двойственной реакционной способности. 1,4-Дикарбонильные соединения, использование их в синтезе гетероциклических соединений. **Непредельные оксосоединения.** Классификация, номенклатура. Общие методы синтеза сопряженных непредельных альдегидов и кетонов: окисление алкенов по аллильному положению и спиртов аллильного типа, кротоновая конденсация оксосоединений. Электронное строение. Химические свойства: каталитическое гидрирование, восстановление комплексами гидридами металлов, спиртами. Особенности реакций нуклеофильного присоединения. Винилология. Понятие о кетенах, их строении и реакционной способности. **Хиноны.** Получение орто-, пара-бензохинонов и нафтохинонов. Химические свойства: образование моно- и диоксимов, присоединение диенов, анилина, хлористого водорода, уксусного ангидрида. Антрахинон: получение, свойства, применение.

Определение кислот Бренстеда-Лоури и Льюиса. **Предельные монокарбоновые кислоты.** Классификация и номенклатура. Методы синтеза: окисление углеводов, спиртов, альдегидов, синтезы с использованием металлоорганических соединений, малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз амидов, нитрилов и сложных эфиров. Строение карбоксильной группы. Химические свойства. Кислотность и её связь со строением молекул. Образование производных карбоновых кислот: солей, сложных эфиров, галогенангидридов, ангидридов, нитрилов, амидов. Взаимное превращение карбоновых кислот и их производных. Восстановление и галогенирование кислот. Реакции электрофильного замещения в цикле ароматических карбоновых кислот. Основные пути применения карбоновых кислот и их производных. **Непредельные монокарбоновые кислоты.** Классификация, методы получения  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние двойной связи и карбоксильной группы. Реакционная способность. Важнейшие представители: акриловая, метакриловая, олеиновая кислоты. Жиры. **Дикарбоновые кислоты.** Классификация и номенклатура алкандикарбоновых кислот. Методы синтеза. Химические свойства и их зависимость от взаимного положения карбоксильных групп. Образование двух рядов производных. Малоновая кислота: декарбоксилирование, конденсация с карбонильными соединениями. Свойства малонового эфира и их синтетическое использование, конденсация с оксосоединениями, присоединение по кратным связям. Янтарная и глутаровая кислоты: тенденция к образованию циклических ангидридов и имидов. Сукцинимид, его взаимодействие с бромом и щелочами, использование N-бромсукцинимид в синтезе. Адипиновая кислота, практическое использование её производных. Ароматические дикарбоновые кислоты. Изомерия, номенклатура. Фталевая кислота и её производные. Промышленное использование. **Непредельные дикарбоновые кислоты.** Способы синтеза малеиновой кислоты и её ангидрида. Стереоизомерия алкендикарбоновых кислот на примере малеиновой и фумаровой. Проявление стереоизомерии в различиях их физических, химических свойств и в пространственном строении продуктов реакций, протекающих по двойной связи.

Классификация и номенклатура. Способы получения: нитрование углеводов, обмен атома галогена на нитрогруппу, синтез ароматических нитросоединений из ароматических аминов через соли диазония. Электронное строение нитрогруппы, характер ее влияния на насыщенный и ненасыщенный углеводородные радикалы. Химические свойства. Каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной и щелочной средах. С-N кислотность и связанные с ней свойства алифатических нитросоединений: галогенирование, нитрование, конденсация с карбонильными соединениями, присоединение к двойной связи, активированной электроноакцепторными заместителями. Таутомерия нитросоединений и реакции аци-

формы. Свойства ароматических нитросоединений. Реакции электрофильного замещения, влияние нитрогруппы на их скорость и ориентацию. Полинитроароматические соединения: реакции частичного восстановления, нуклеофильное замещение нитрогруппы. Нитропроизводные толуола: окисление, C-H кислотность и связанные с ней реакции.

**Алифатические амины.** Классификация и номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения в галоген-, окси- и аминопроизводных алифатических и ароматических углеводородов, реакциях восстановления нитросоединений, азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, перегруппировок амидов и гидразидов карбоновых кислот. Электронное строение аминогруппы, зависимость от природы радикалов, связанных с атомом азота. Пространственное строение аминов. Физические свойства, их связь со способностью аминов к образованию водородных связей. Химические свойства. Основность и кислотность аминов, зависимость от природы углеводородных радикалов. Взаимодействие с электрофильными реагентами: алкилирование, оксиалкилирование, ацилирование, взаимодействие с азотистой кислотой. Окисление алифатических и ароматических аминов. Основные представители аминов и пути их практического использования. **Ароматические амины.** Свойства: взаимодействие с электрофилами, соотношения между различными направлениями этих реакций. Особенности протекания реакций алкилирования и сульфирования ароматических аминов. Сульфаминовая кислота и сульфамидные препараты. Ацилирование ароматических аминов и его использование для проведения реакций галогенирования и нитрования. Диазотирование ароматических аминов. Важнейшие представители и их практическое применение.

Электронное строение, катион диазония как электрофильный реагент. Взаимопревращения различных форм диазосоединений. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота, и их использование для получения функциональных производных ароматических соединений. Реакции солей диазония, протекающие без выделения азота. Азосочетание, диазо- и азосоставляющие. Зависимость условий проведения азосочетания от природы азосоставляющей. Синтез, электронное строение и структурные особенности азокрасителей. Метилоранж и конго-красный как представители красителей, используемых в качестве индикаторов. Восстановление солей диазония и азосоединений, использование этих реакций для синтеза производных гидридина и аминов. Соли диазония как реагенты арилирования ароматических соединений.

**Органические соединения серы,** сопоставление их свойств со свойствами соответствующих кислородсодержащих соединений. Тиоспирты, тиоэфиры, тиокарбонильные соединения. Сульфоокислоты и их функциональные производные: хлорангидриды, амиды, сложные эфиры. Синтетические моющие средства.

Классификация и номенклатура. Алифатические оксикислоты. Общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных галоген, кето- и аминокрбонновых кислот, многоатомных спиртов, оксиальдегидов и оксинитрилов. Представление о природных источниках оксикислот. Химические свойства. Реакции дегидратации, зависимость результата от взаимного положения функциональных групп в молекуле. Стереохимия оксикислот, реакции с обращением и сохранением конфигурации хирального центра. Ароматические оксикислоты: синтез карбонизацией фенолятов и нафтолятов, взаимопревращения солей оксибензойных кислот и влияние природы катиона щелочного металла и температуры на направление этих реакций, получение простых и сложных эфиров. Пути практического использования оксикислот и их производных.

Классификация и номенклатура. Простейшие  **$\alpha$ -альдегидо- и  $\alpha$ -кетоннокислоты.** Получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных. Химические свойства как проявление характерных свойств двух функциональных групп.  **$\beta$ -Альдегидо- и**

**$\beta$ -кетонукислоты**, специфика их свойств. сложноэфирная конденсация. Ацетоуксусный эфир, его C-H кислотность и таутомерия, образование металлических производных, их строение, двойственная реакционная способность. Синтез на основе ацетоуксусного эфира кетонов и карбоновых кислот. Конденсация с оксосоединениями, присоединение к двойной связи, активированной электроноакцепторными группами. Реакции по карбонильной группе ацетоуксусного эфира.

**Оксикарбонильные соединения** и их наиболее характерные химические свойства. **Моносахариды** и их классификация. Стереои́зомерия, конфигурационные ряды. Кольчато-цепная таутомерия, мутаротация. Реакции, используемые для выяснения структурных стереохимических характеристик моносахаридов: окисление и восстановление, алкилирование, образование фенилгидразонов и озаонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно. **Ди- и полисахариды**. Распространение углеводов в природе и пути их практического использования.

**Аминокислоты**. Классификация и номенклатура. Структурные типы природных аминокислот, стереохимия и конфигурационные ряды. Синтезы из кетонов через циангидрины, из малонового эфира, галоген- и кетокрбонных кислот. Методы синтеза  $\alpha$ -аминокислот из непредельных и дикарбонных кислот. Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их строения от pH-среды. Образование производных по амино- и карбонильной группам, бетаины. Взаимодействие с азотистой кислотой. Превращения, протекающие при нагревании аминокислот, их зависимость от взаимного положения функциональных групп. Пептидный синтез и его техническое значение. Антраниловая и *p*-аминобензойная кислоты: синтез, свойства, применение. Белки. Классификация. Методы доказательства полипептидного строения. Установление аминокислотного состава и последовательности аминокислотных фрагментов в полипептидной цепи. Вторичная структура. Основные функции белков в жизнедеятельности организмов.

**Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом** (фуран, тиофен, пиррол). Общие методы синтеза и взаимопревращения. Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия с электрофилами. Реакции гидрирования, окисления. Фурфурол и тиофен-2-альдегид, пирролиновая кислота. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Конденсация пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. Пиррол-2-альдегид и его превращения в порфин. Пиррольный цикл как структурный фрагмент природных соединений. Индол и его производные. Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов. Химические свойства индола как аналога пиррола, синтез важнейших производных. Представления о природных соединениях индольного ряда, индиго. **Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами**: основные методы синтеза, представления об электронном строении, ароматичности и химических свойствах. **Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом** Пиридин и его гомологи, изомерия и номенклатура производных. Ароматичность и основность пиридинового цикла, проявление нуклеофильных свойств: реакции с электрофилами по атому азота и образование N-окиси. Отношение пиридина и его гомологов к окислителям, гидрирование пиридинового цикла. Влияние гетероатома на реакционную способность пиридинового цикла в целом и его отдельных положений. Реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его N-окиси. Реакции нуклеофильного замещения водорода и атомов галогенов. C-H кислотность метильной группы в зависимости от её расположения в пиридиновом ядре и проявление в химических свойствах пиколинов. Влияние положения функциональной группы в кольце на свойства окси- и аминопиридинов, таутомерия оксипиридинов. Соли пиридиния, расщепление пиридинового ядра. Представления о природных соединениях и лекарственных средствах производных пиридина. Хинолин и его простейшие производные. Методы построения хинолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином и карбонильными соединени-

ями. Сходство и различия химических свойств пиридина и хинолина. **Шестичленные азотистые гетероциклы с двумя гетероатомами.** Пиримидин. Способы построения пиримидинового ядра, основанные на взаимодействии мочевины и её производных с малоновым эфиром, эфирами  $\beta$ -альдегидо- и  $\beta$ -кетокислот. Сходство и различия химических свойств пиридина и пиримидина. Урацил, цитозин, тимин. Пурин как конденсированная система имидазола и пиримидина. Аденин, гуанин, ксантин, гидроксантин.

Основные компоненты первичной структуры нуклеиновых кислот. Нуклеотиды и нуклеозиды. Рибо- и дезоксирибонуклеиновые кислоты, роль водородных связей в формировании вторичной структуры нуклеиновых кислот. Представления о механизме биосинтеза белка и передаче наследственной информации.

**Органические соединения кремния**, использование для синтеза полимеров. **Типы органических соединений фосфора.** Их взаимные переходы. Реакция Арбузова. Фосфорорганические инсектициды и отравляющие вещества.

### Примерные вопросы к экзамену:

1. Циклоалканы. Классификация и номенклатура, структурная изомерия. Синтетические методы построения насыщенных циклов. Формирование циклов в промышленных процессах переработки алканов. Представление о пространственном строении циклоалканов.
2. Алкадиены. Классификация, номенклатура и изомерия диенов. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения. Получение дивинила из этилового спирта. Электронное строение алкадиенов. Химические свойства сопряженных диенов.
3. Антрацен. Изомерия и номенклатура производных. Синтез антрацена из соединений бензольного ряда. Электронное строение и ароматичность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Фотоокисление и фотодимеризация. Антрацен в диеновом синтезе.
4. Фенол и его гомологи. Номенклатура, изомерия. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое кольцо. Химические свойства. Кислотность, образование фенолятов, простых и сложных эфиров. Реакции электрофильного замещения. Перегруппировка сложных эфиров фенолов. Конденсация с карбонильными соединениями. Карбоксилирование фенолов. Гидрирование и окисление.
5. Хиноны. Получение орто-, пара-бензохинонов и нафтохинонов. Химические свойства: образование моно- и диоксимов, присоединение диенов, анилина, хлористого водорода, уксусного ангидрида. Антрахинон: получение, свойства, применение.
6. Непредельные дикарбоновые кислоты. Способы синтеза малеиновой кислоты и её ангидрида.стереоизомерия алкендикарбоновых кислот на примере малеиновой и фумаровой. Проявление стереоизомерии в различиях их физических, химических свойств и в пространственном строении продуктов реакций, протекающих по двойной связи.
7. Аминокислоты. Классификация и номенклатура. Структурные типы природных аминокислот, стереохимия и конфигурационные ряды. Синтезы из кетонов через циангидрины, из малонового эфира, галоген- и кетокрбоновых кислот. Методы синтеза  $\alpha$ -аминокислот из непредельных и дикарбоновых кислот.
8. Ароматические амины. Свойства: взаимодействие с электрофилами, соотношения между различными направлениями этих реакций. Особенности протекания реакций алкилирования и сульфирования ароматических аминов. Ацилирование ароматических аминов и его использование для проведения реакций галогенирования и нитрования. Диазотирование ароматических аминов.

9. Органические соединения серы, сопоставление их свойств со свойствами соответствующих кислородсодержащих соединений. Тиоспирты, тиоэфиры, тиокарбонильные соединения. Сульфокислоты и их функциональные производные: хлорангидриды, амиды, сложные эфиры. Синтетические моющие средства.
10. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол). Общие методы синтеза и взаимопревращения. Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия с электрофилами. Реакции гидрирования, окисления.

### Литература:

1. Травень, В.Ф. Органическая химия : в 3 т. : [учебное пособие для студ. вузов, обуч. по специальности 020201 - Фундаментальная и прикладная химия] / В.Ф. Травень .— Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.
2. Петров А.А. Органическая химия: учебник для студентов хим.-технол. вузов и фак. / А.А.Петров, Х.В. Бальян, А.Т.Трощенко; под ред. М.Д. Стадничука.- 5-е изд., пераб. и доп.- СПб.: Иван Федоров. – 2004. – 621 с.
3. Смит В.А. Основы современного органического синтеза / В.А. Смит, А.Д. Дильман – М.: Бином – 2009. – 750 с.
4. Илиел Э. Основы органической стереохимии / Э.Илиел, С. Вайлен, М. Дойл; под ред. А.А. Бредихина. – М.: Бином. – 2007. – 703 с.
5. Бакстон Ш. Введение в стереохимию органических соединений / Ш. Бакстон, С.Робертс. – М.: Мир – 2005. – 311 с.
6. Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии / Л.А. Яновская. – М.: Химия, 1978. – 357 с.
7. Нейланд О.Я. Органическая химия: учеб. для студентов хим. специальностей вузов / О.Я. Нейланд. – М.: высшая школа, 1990.-751 с.
8. Щербань А.И. Органическая химия / А.И. Щербань. – Воронеж: изд-во Воронеж. ун-та, 1998. -358 с.
9. Коптева Н.И. Задачи и упражнения по органической химии / Н.И. Коптева, Л.В. Моисеева, А.С. Соловьев. – Воронеж: изд-во Воронеж. ун-та, 1995. – 126 с.

### Профиль (специальность) 02.00.04. Физическая химия

#### **Химическая термодинамика. Первое начало термодинамики. Термохимия.**

Физическая химия как наука и предмет изучения. Цели, составные части, методы и практическое значение. Основные понятия химической термодинамики. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Теплота и работа различных процессов. Калорические коэффициенты. Теплоемкость. Термохимия. Закон постоянства сумм теплот Гесса и его следствия. Теплоты образования и сгорания. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа. Приближенное и точное решение. Калориметрия.

#### **Второе начало термодинамики. Энтропия и термодинамические потенциалы.**

Второй закон термодинамики. Принцип адиабатной недостижимости. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Энтропия различных процессов. Принцип возрастания энтропии. Вычисление энтропии. Энтропия химической реакции. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Критерии самопроизвольного протекания процессов и равновесия. Термодинамические потенциалы идеального и реального газов. Летучесть. Критическое состояние. Зависимость давления от температуры при фазовых переходах. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Энергия Гиббса химической реакции. Влияние температуры на термодинамические

потенциалы. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Расчет энергии Гиббса химической реакции.

### **Термодинамика растворов и фазовых равновесий.**

Термодинамика растворов. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема. Химические потенциалы. Давление насыщенного пара жидких растворов. Законы Рауля и Генри. Активность. Коэффициент активности. Равновесие жидкость-пар. Законы Гиббса-Коновалова. Перегонка. Коллигативные свойства растворов. Законы растворимости. Уравнение Шредера. Закон Нернста. Экстракция. Криоскопия. Эбуллиоскопия. Осмотические явления. Уравнение Вант-Гоффа.

**Химические и адсорбционные равновесия.** Термодинамика фазовых равновесий. Правило фаз Гиббса. Диаграмма состояния. Фазовые переходы первого и второго рода. Основы геометрической термодинамики фазовых равновесий. Энергия Гиббса при фазовых превращениях. Химические равновесия. Условия химического равновесия. Закон действующих масс. Константа равновесия. Изотерма химической реакции Вант-Гоффа. Энергии Гельмгольца и Гиббса химических реакций, их связь с константой равновесия. Равновесный выход продуктов химической реакции. Влияние давления на положение равновесия. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнение изобары и изохоры химической реакции Вант-Гоффа. Треть начало термодинамики. Расчет константы равновесия реакции при заданной температуре. Метод Шварцмана-Темкина. Адсорбционные равновесия. Изотермы адсорбции. Уравнения Генри. Ленгмюра, Гиббса, Брунауэра-Эммета-Теллера.

### **Химическая кинетика. Катализ.**

Химическая кинетика. Принципы химической кинетики. Кинетический закон действующих масс. Лимитирующая стадия. Кинетика простых и сложных химических реакций. Принцип квазистационарности Боденштейна-Семенова. Теории химической кинетики. Зависимость константы скорости от температуры. уравнение Аррениуса. Энергия активации. Поверхность потенциальной энергии. Теория переходного состояния. Энтальпия и энтальпия активации. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Реакции в растворах. Катализ. Общие принципы катализа. Гомогенный катализ. Кислотно-основный катализ. Уравнение Бренстеда. Автокатализ. Гетерогенный катализ. Активность и селективность катализаторов. Энергия активации каталитических реакций. Теория мультиплетов.

### **Примерные вопросы к экзамену:**

1. Основные понятия химической термодинамики. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Теплота и работа различных процессов.
2. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Энтропия различных процессов. Принцип возрастания энтропии. Вычисление энтропии. Энтропия химической реакции.
3. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Критерии самопроизвольного протекания процессов и равновесия.
4. Термодинамика растворов. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема. Химические потенциалы.
5. Правило фаз Гиббса. Диаграмма состояния. Фазовые переходы первого и второго рода. Основы геометрической термодинамики фазовых равновесий.
6. Энергии Гельмгольца и Гиббса химических реакций, их связь с константой равновесия. Равновесный выход продуктов химической реакции.
7. Адсорбционные равновесия. Изотермы адсорбции. Уравнения Генри. Ленгмюра, Гиббса, Брунауэра-Эммета-Теллера.

8. Теории химической кинетики. Зависимость константы скорости от температуры. уравнение Аррениуса. Энергия активации. Поверхность потенциальной энергии.
9. Катализ. Общие принципы катализа. Гомогенный катализ. Кислотно-основный катализ. Уравнение Бренстеда. Автокатализ.
10. Гетерогенный катализ. Активность и селективность катализаторов. Энергия активации каталитических реакций. Теория мультиплетов.

### Литература:

1. Физическая химия : В 2 кн. / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова. Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика .— 3-е изд., испр. 2001.— 511 с.
2. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа : Учебное пособие для студ. хим. фак. ун-тов, обуч. по специальности 011000 "Химия" и направлению 510500 "Химия" / В.М. Байрамов ; Под ред. В.В. Лунина .— М. : Academia, 2003 .— 251 с.
3. Стромберг А.Г. Физическая химия : Учебник для студ. вузов, обуч. по хим. специальностям / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; Под ред. А.Г. Стромберга .— 5-е изд., испр. — М. : Высш. шк., 2003 .— 527 с.
4. Фролов Ю.Г. Физическая химия : Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений, обучающихся по направлению "Химия" и спец. "Физическая химия" / Под ред. Ю.Г. Фролова .— М. : Химия, 1993 .— 464 с.
5. Кнорре Д.Г. Физическая химия : Учебник для студ. химич. и биол. специальностей вузов / Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов .— М. : Высшая школа, 1990 .— 415 с.
6. Физическая химия : Теорет. и практ. руководство: Учеб. пособие для студ. хим.-техн. спец. вузов / Авт.: Б. П. Никольский, Н. А. Смирнов, М. Ю. Панов и др.; Под ред. Б. П. Никольского .— 2-е изд., перераб. и доп. — Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1987 .— 879 с.
7. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии : учебник для хим. и хим.-технол. специальностей вузов / О.М. Полтораки .— М. : Высш. шк., 1991 .— 318 с.
8. Глазов, Василий Михайлович. Основы физической химии : Учебное пособие для студ. вузов / В.М. Глазов .— М. : Высшая школа, 1981 .— 455 с.
9. Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур : Учебник / И. Пригожин, Д. Кондепуди; Пер. с англ. Ю.А. Данилова, В.В. Белого под ред. Е.П. Агеева .— М. : Мир, 2002 .— 461 с.
10. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики : Учебник для студ. химич. фак-в ун-тов / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре .— М. : Высшая школа, 1984 .— 462 с.
11. Сокольский Д.В. Введение в теорию гетерогенного катализа : Учебное пособие для студ. хим. спец. вузов / Д.В. Сокольский, В.А. Друзь .— 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. школа, 1981 .— 215 с

### Профиль (специальность) 02.00.05. Электрохимия

#### Равновесные процессы в растворах электролитов. Ионные реакции.

Химический и электрохимический способы осуществления окислительно-восстановительных реакций. Роль теоретической электрохимии, ее связь с задачами прикладной электрохимии. Развитие представлений о строении растворов электролитов. Основные положения теории электролитической диссоциации. ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия. классификация электролитов.

Сольватация (гидратация) ионов. Реальная и химическая энергия, энтальпия и энтропия сольватации ионов. теория Борна. Методы Бернала-Фаулера, Мищенко и Измайлова экспериментального определения теплот ионной сольватации. Особенности гидратации протона. Термодинамическое описание ион-ионных взаимодействий. Особенности выбора стандартного состояния в растворах электролитов. Средняя активность и коэффициент активности. Теория Дебая-Хюккеля. Ионные ассоциаты. Полиэлектролиты. Современные представления о растворах электролитов. Классификация ионных реакций. Протолитическое и автопротолитическое равновесия. Водородный показатель. Буферные свойства растворов. Сольволиз (гидролиз). Ионные реакции ступенчатого комплексообразования и ступенчатой диссоциации. Окислительно-восстановительные реакции. Особенности ионных реакций в присутствии твердой фазы. Гидратообразование. Произведение растворимости.

### **Ионный транспорт в растворах электролитов. Элементы теории миграции, диффузии и конвекции.**

Основные механизмы ионного транспорта. Потоки диффузии, миграции и конвекции. Соотношение Нернста-Эйнштейна. Удельная, молярная и эквивалентная электропроводность. Влияние концентрации и температуры. Правило Кольрауша. Кондуктометрия. Физические основы теории Дебая-Хюккеля-Онзагера. Электрофоретическое и релаксационное торможение. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Эффект Фарадея в растворах слабых электролитов. Зависимость подвижности ионов от их природы, типа растворителя, температуры и концентрации раствора. Правило Вальдена-Писаржевского. Стоктовский радиус. Электропроводность растворов кислот и щелочей. Электропроводность неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Суперионики. Числа переноса ионов. Элементы теории молекулярной диффузии. Диффузионный потенциал в растворе. Роль ион-ионных взаимодействий в диффузионном переносе. Комбинированный диффузионно-миграционный транспорт. Эффект фонового электролита.

### **Границы раздела заряженных фаз. Двойной электрический слой. Электрокапиллярные явления.**

Классификация межфазных границ. Электрохимический потенциал. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Строение ДЭС. Элементы теории Гуи-Чапмена-Грема. Методы изучения структуры и свойств ДЭС. Основное уравнение электрокапиллярности. Емкость ДЭС.

### **Термодинамика равновесных электродных систем. Электродные потенциалы. Электрохимические цепи.**

Правило записи равновесной гальванической цепи. Закон Вольта. Поверхностный, внешний, внутренний потенциалы. Причины возникновения внутренней контактной разности потенциалов (осмотическая теория Нернста, гидратационная теория Писаржевского-Изларышева, кинетическая теория Герни). Напряжение гальванической цепи. Реальный потенциал. Работа выхода. Физическая природа вольта- и гальвани-потенциала. Концепция электронного межфазного равновесия. Электродный потенциал. Связь напряжения цепи с потенциалами отдельных электродов. Система знаков электродных потенциалов и напряжений цепей, рекомендации ИЮПАК. Проблема Вольта и подход Фрумкина к ее решению. Потенциал нулевого заряда. Проблема абсолютного электродного потенциала. Связь напряжения электрохимической цепи с ее свободной энергией Гиббса. Основное уравнение электрохимической термодинамики. Уравнения Нернста и Гиббса-Гельмгольца для напряжения цепи. Влияние температуры и давления на напряжение цепи и равновесный электродный потенциал.

Классификация электродных равновесных систем. Электрод I рода. Уравнение Нернста. Стандартный электродный потенциал и его использование в качестве меры окислительно-восстановительной способности. Ряд напряжений. Электрод I рода в растворе с комплексными ионами металла. Электродный потенциал двухкомпо-

нентного гомогенного сплава. Металлический и амальгамный электроды. Газовые электроды. Потенциал водородного электрода в кислой и щелочной среде. Кислородный электрод. Потенциал кислородного электрода в кислой и щелочной среде. Диаграмма E-pH для воды. Хлорный и бромистый электроды. Электроды II рода. Хлорсеребряный, ртутнохлоридный, ртутносульфатный, ртутноокисный электроды. Окислительно-восстановительные электроды. Правило Лютера. Хингидронный электрод. Ионообменные мембраны. Биомембраны. Равновесие Доннана. Мембранный потенциал. Основы теории стеклянного электрода. Потенциал стеклянного электрода в кислой и щелочной среде. pH-метрия со стеклянным электродом. Ионселективные электроды с твердой и жидкой мембраной. Диффузионный потенциал на границе растворов с одинаковым растворителем. Расчет диффузионного потенциала. Формула Гендерсона. Методы элиминирования диффузионного потенциала. Солевой мост. Межфазный жидкостный потенциал на границе растворов с разным растворителем.

Классификация электрохимических (гальванических) цепей. Физические цепи. Концентрационные цепи I и II рода без переноса. Сдвоенные концентрационные и химические цепи. простые и сложные химические цепи. Потенциометрия и ее роль в физико-химических исследованиях. Химические источники тока

### **Кинетика электродных процессов. Природа перенапряжения. Основные электрохимические реакции.**

Поляризация электрода (Ленц, Савельев). Перенапряжения. Природа перенапряжения. Перенапряжение стадий перехода заряда, химической реакции, диффузии и кристаллизации. Энергия активации электродной реакции в условиях замедленного перехода заряда. Соотношение Бренстеда-Поляни-Семенова-Фрумкина. Коэффициент переноса заряда, ток обмена, гетерогенная константа скорости. Вольтамперные характеристики наружных электродных реакций. Уравнение Батлера-Фольмера. Его асимптота при низких и высоких перенапряжениях. Влияние структуры ДЭС на кинетику стадии разряда-ионизации. Кажущийся ток обмена. Перенапряжение химической реакции. Гомогенный и гетерогенный химические процессы в электродной кинетике. катодное выделение водорода. Основные маршруты реакции выделения водорода (Фольмер, Гейровский, Тафель). Влияние природы металла на перенапряжение процесса выделения водорода. Безбарьерный и безактивационный разряд иона гидроксония. Перенапряжение диффузии. Теория диффузионного перенапряжения. Предельный диффузионный ток. Зависимость тока от потенциала при стационарной диффузии к плоскому электроду. I и II законы Фика. Конвективная диффузия к вращающемуся дисковому электроду. Уравнение Левича для предельного диффузионного тока. Полярография. Восстановление молекулярного кислорода. Режим смешанной диффузионно-электрохимической кинетики. Способы выделения кинетического тока. Перенапряжение кристаллизации. Общие представления о термодинамике зародышеобразования. Особенности гетерогенной 2D- и 3D-нуклеации. Электрохимический и диффузионный режимы нуклеации. Электроосаждение металлов и сплавов. Анодное фазообразование.

### **Основы теории коррозии и защиты металлов.**

Основы теории электрохимической коррозии металлов. Сопряженные анодно-катодные процессы в коррозии. Термодинамика процесса коррозии. Кинетика коррозии, диаграмма Эванса. Расчет тока и потенциала саморастворения из поляризационных кривых. Пассивность. Основные виды коррозионных поражений (язва, питтинг, коррозионное растрескивание). Ингибиторная защита. Анодная и катодная защита.

### **Примерные вопросы к экзамену:**

Основные положения теории электролитической диссоциации. ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия. классификация электролитов.

1. Теория Дебая-Хюккеля. Ионные ассоциаты. Полиэлектролиты. Современные представления о растворах электролитов.
2. Зависимость подвижности ионов от их природы, типа растворителя, температуры и концентрации раствора. Правило Вальдена-Писаржевского. Стоктовский радиус.
3. Двойной электрический слой. Строение ДЭС. Элементы теории Гуи-Чапмена-Грема. Методы изучения структуры и свойств ДЭС. Основное уравнение электрокапиллярности. Емкость ДЭС.
4. Классификация ионных реакций. Протолитическое и автопротолитическое равновесия. Водородный показатель. Буферные свойства растворов. Сольволиз (гидролиз).
5. Классификация электродных равновесных систем. Электрод I рода. Уравнение Нернста. Стандартный электродный потенциал и его использование в качестве меры окислительно-восстановительной способности.
6. Газовые электроды. Потенциал водородного электрода в кислой и щелочной среде. Кислородный электрод. Потенциал кислородного электрода в кислой и щелочной среде. Диаграмма E-pH для воды.
7. Ионообменные мембраны. Биомембраны. Равновесие Доннана. Мембранный потенциал.
8. Гомогенный и гетерогенный химические процессы в электродной кинетике. катодное выделение водорода. Основные маршруты реакции выделения водорода (Фольмер, Гейровский, Тафель). Влияние природы металла на перенапряжение процесса выделения водорода.
9. Основы теории электрохимической коррозии металлов. Сопряженные анодно-катодные процессы в коррозии. Термодинамика процесса коррозии.

#### Литература:

1. Физическая химия : В 2 кн. / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова. Кн. 2: Электрохимия. Химическая кинетика и катализ .— 3-е изд., испр. — 2001 .— 318 с.
2. Дамаскин Б.Б. Электрохимия : учебник по направлению 510500 "Химия" и специальности 011000 "Химия" / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина ; ред. Л.И. Галицкая .— 2-е изд., испр. и перераб. — М. : Химия : КолосС, 2006 .— 670 с.
3. Дамаскин Б.Б. Основы теоретической электрохимии : Учебное пособие для студ. химич. специальностей вузов / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий .— М. : Высшая школа, 1978 .— 238 с.
4. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику : Учебное пособие для студ. хим. специальностей ун-тов / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий .— М. : Высшая школа, 1983 .— 399 с.
5. Багоцкий В.С. Основы электрохимии .— М. : Химия, 1988 .— 399 с.
6. Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина; Под ред. А. Л. Ротиняна .— Л. : Химия, 1981 .— 422 с.
7. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов .— 3-е изд., испр.— М. : Химия, 1976 .— 488с.
8. Никольский Б.П. Ионоселективные электроды / Б.П. Никольский, Е.А. Матерова .— Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1980 .— 239 с.

#### Профиль (специальность) 02.00.06. Высокомолекулярные соединения

#### Основные понятия химии высокомолекулярных соединений.

Высокомолекулярные соединения как наука, объектами исследований которой являются макромолекулы синтетического и природного происхождения, состоящие из многократно повторяющихся структурных единиц, соединенных химическими связями, и содержащие в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы. Классификация и номенклатура мономеров, олигомеров и полимеров. Особенности их химического строения. Синтетические органические, элементоорганические, неорганические и природные полимеры.

#### **Молекулярные массы полимеров.**

Полидисперсность, молекулярная масса, степень полимеризации, молекулярно-массовое и молекулярно-численное распределение олигомеров и полимеров. Стереохимия полимеров.

#### **Радикальная полимеризация.**

Реакции получения олигомеров и высокомолекулярных соединений. Полимеризация и сополимеризация: радикальная, катионная, анионная и ионно-координационная, особенности указанных полимеризационных процессов. Полимеризация в растворе, в массе, в суспензии, в эмульсии, в твердой фазе. Термодинамика полимеризационных процессов. Радикальная полимеризация и ее механизм. Строение мономеров и способность их к полимеризации, методы инициирования. Кинетика радикальной полимеризации и уравнение скорости полимеризации. Влияние различных факторов на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. Понятие о длине кинетической цепи. Ингибиторы и регуляторы радикальной полимеризации. Обратимое ингибирование. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. Гель-эффект. Способы проведения радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в твердой фазе, в суспензиях. Эмульсионная полимеризация и ее особенности. Кинетика и механизмы эмульсионной полимеризации.

#### **Сополимеризация.**

Сополимеризация, ее механизм и основные закономерности. Уравнение состава сополимера. Константы сополимеризации и их физический смысл. Связь строения мономеров с их реакционной способностью. Влияние среды, давления и температуры. Схема Q-е Алфрея и Прайса. Статистические, привитые и блок-сополимеры.

#### **Ионная полимеризация.**

Ионная, катионная и анионная, полимеризация. Реакционная способность мономеров в ионных реакциях. Катализаторы и сокатализаторы. Механизмы процесса. Образование активного центра, рост и обрыв цепи. Скорости элементарных реакций. Скорость процессов катионной и анионной полимеризации, влияние среды и температуры на кинетику и полидисперсность образующихся полимеров. Примеры образования «живых» полимерных цепей. Сополимеризация катионная и анионная. Ионно-координационная полимеризация и ее особенности. Катализаторы Циглера-Натта. Ионно-координационная полимеризация на литиевых катализаторах. Металлоценовый катализ, механизм и кинетика реакций. Стереорегулярные полимеры и условия их получения. Механизм стереоспецифической полимеризации.

#### **Ступенчатая полимеризация.**

Полиприсоединение. Механизм образования полиуретанов, поликарбамидов и эпоксидных полимеров. Поликонденсация: равновесная и неравновесная. Типы химических реакций поликонденсации. Функциональность мономеров, олигомеров и ее значение. Реакционная способность функциональных групп. Равновесная поликонденсация и ее механизм. Кинетика равновесной поликонденсации. Зависимость молекулярной массы полимера от соотношения исходных мономеров; правило неэквивалентности функциональных групп. Способы проведения равновесной поликонденсации. Неравновесная поликонденсация. Типы неравновесных реакций. Способы проведения неравновесной поликонденсации. Закономерности неравновесной поликонденсации. Межфазная поликонденсация. Механизм реакции и ее основные закономерности. Неравновесная поликонденсация в растворе. Совместная поликонденса-

ция и ее характерные особенности в случае равновесной и неравновесной поликонденсации. Трехмерная поликонденсация и ее закономерности. Влияние функциональности исходных соединений. Разнозвенность полимеров, получаемых методами поликонденсации.

#### **Полисопряженные полимеры.**

Синтез мономеров и полисопряженных полимеров на их основе, химическое строение, молекулярная и надмолекулярная структура типичных полисопряженных полимеров: полиацетилена, полидиацетиленов, полианилинов, полифениленвиниленов, политиофенов и др., понятие об их электронной структуре. Связь между методами их синтеза и строением.

#### **Разветвленные и сшитые полимеры.**

Основные признаки разветвленных полимеров и методы синтеза, их конфигурация (на уровнях звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Факторы, определяющие конформационные переходы. Структурная модификация и надмолекулярная структура. Сверхразветвленные полимеры и дендримеры, их синтез и особенности строения. Сшитые полимеры. Типы сшитых полимеров. Формирование трехмерных структур в процессе синтеза и химических превращений в макромолекулах. Сшитые жесткоцепные и эластичные полимеры. Статистические методы описания процессов образования сшитых полимеров. Параметры сеток. Основные зависимости между структурными характеристиками пространственно сшитых полимеров. Образование пространственных структур в эластомерах и их динамика. Виды сшивающих агентов и особенности строения сеток. Влияние типа поперечных связей на механические свойства сшитых эластомеров.

#### **Смеси полимеров.**

Истинные и коллоидные растворы смесей полимеров, механизм смешения и типы фазовых структур в смесях полимеров. Смеси полимеров как матрицы для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ), специфика синтеза ПКМ с их применением. Многокомпонентные смеси полимеров.

Природные полимеры и их разновидности, методы выделения из природного сырья и идентификации, методы модификации. Целлюлоза, хитин, хитозан и их производные. Применение природных полимеров.

#### **Химическая модификация полимеров.**

Основные закономерности модификации полимеров. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты. Реакции замещения в полимерной цепи. Влияние условий на кинетические закономерности и строение образующихся полимеров. Композиционная неоднородность. Реакции структурирования полимеров и их особенности. Изменение свойств полимеров в результате структурирования. Межмолекулярные реакции и образование трехмерных сеток. Реакции присоединения, отщепления и изомеризации.

#### **Полимерные композиционные материалы.**

Классификация полимерных композиционных материалов и полимерных нанокомпозитов. Виды материалов: полимер-полимерные смеси, ПКМ, армированные непрерывными, короткими волокнами и пластинчатыми наполнителями, дисперсно-наполненные ПКМ, пенополимеры, многокомпонентные ПКМ. Волокнообразующие полимеры и волокнистые полимерные композиты, методы получения и структура. Тип, форма и основные свойства армирующих наполнителей: непрерывные стеклянные, углеродные, борные, органические и др. Волокна, нити, жгуты, ровинги, ленты и ткани; короткие волокна, маты из них; наполнители плоскостной структуры. Физико-химия поверхности наполнителей. Типы и свойства матриц (термопластичные и терморезистивные полимеры, полимер-полимерные смеси). Методы получения полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Межфазные явления на границах раздела полимер-полимер, полимер-твердое тело. Адгезия. Влияние формы, химического и физического состояния поверхности на свойства ПКМ. Аппреты. Методы химической и физической модификации компонентов ПКМ. Наноккомпозиты. Типы ингредиентов, материалы и методы, применяемые для получения наноккомпозитов. Особенности их получения и основные свойства наноккомпозитов.

Основы технологии полимеров и полимерных композиционных материалов. Методы получения наполнителей, их фракционирование и обработка, способы совмещения функциональных ингредиентов и полимерных матриц. Технология переработки полимеров и ПКМ в полупродукты и изделия. Традиционные и новые области применения олигомеров, полимеров, ПКМ и наноккомпозитов при решении научных и технических задач.

#### **Реакции деструкции полимеров.**

Деструкция полимеров и композиционных материалов. Основные виды деструкции: химическая, термическая, термоокислительная, фото- и механическая. Старение полимеров. Стабилизация высокомолекулярных соединений. Кинетика механодеградации полимеров. Предел механодеградации и причины его существования. Понятие о стойкости полимеров и композиционных материалов к внешним воздействиям. Горючесть полимеров и ПКМ. Основные процессы, протекающие при горении в конденсированной и газовой фазах. Методы снижения и повышения горючести.

Вторичная переработка полимеров и ПКМ, основные тенденции и современное состояние. Экологические проблемы вторичной переработки полимеров и ПКМ.

#### **Примерные вопросы к экзамену:**

1. Полидисперсность, молекулярная масса, степень полимеризации, молекулярно-массовое и молекулярно-численное распределение олигомеров и полимеров.
2. Способы проведения радикальной полимеризации: в массе, растворе, твердой фазе, в суспензиях. Эмульсионная полимеризация и ее особенности. Кинетика и механизмы эмульсионной полимеризации.
3. Уравнение состава сополимера. Константы сополимеризации и их физический смысл. Связь строения мономеров с их реакционной способностью. Влияние среды, давления и температуры. Схема Q-e Алфрея и Прайса.
4. Катализаторы Циглера-Натта. Ионно-координационная полимеризация на литиевых катализаторах.
5. Равновесная поликонденсация и ее механизм. Кинетика равновесной поликонденсации. Зависимость молекулярной массы полимера от соотношения исходных мономеров; правило неэквивалентности функциональных групп. Способы проведения равновесной поликонденсации.
6. Синтез мономеров и полисопряженных полимеров на их основе, химическое строение, молекулярная и надмолекулярная структура типичных полисопряженных полимеров: полиацетилена, полидиацетиленов, полианилинов, полифениленвиниленов, политиофенов и др., понятие об их электронной структуре.
7. Природные полимеры и их разновидности, методы выделения из природного сырья и идентификации, методы модификации. Целлюлоза, хитин, хитозан и их производные. Применение природных полимеров.
8. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты.
9. Основы технологии полимеров и полимерных композиционных материалов. Методы получения наполнителей, их фракционирование и обработка, способы совмещения функциональных ингредиентов и полимерных матриц.

10. Деструкция полимеров и композиционных материалов. Основные виды деструкции: химическая, термическая, термоокислительная, фото- и механическая. Старение полимеров.

#### Литература:

1. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. - М. : Academia, 2008.— 366с.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров/ А. А. Тагер. - М.: Химия, 2007. - 544с.
3. Кулезнев В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : КолосС, 2007 .— 366 с.
4. Химия и технология синтетического каучука : учеб. пособие. / Л.А. Аверко - Антонович и др - М. : КолосС, 2008. 357с.
5. Зуев В.В. Физика и химия полимеров: учебное пособие / В.В. Зуев, М.В. 9. Успенская, А.О. Олехнович / СПбГУ ИТМО, 2010. - 45 с.
6. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения : учеб. для студ. вузов / В. В. Киреев. - М. : Высш.шк., 2015.-511с.
7. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
8. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
9. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.
10. Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физикохимия полимеров. Казань: Фэн, 2003, 512 с.

#### Профиль (специальность) 02.00.11. Коллоидная химия

##### Предмет коллоидной химии.

Два признака коллоидных систем. Границы коллоидного состояния. Виды классификации дисперсных систем. Понятие о поверхностном (переходном) межфазном слое и поверхностных избытках термодинамических функций. Поверхностное натяжение: энергетическая и силовая трактовка. Опыт Дюпре. Зависимость поверхностного натяжения от природы смежных фаз. Правило Антонова.

##### Поверхностное натяжение.

Влияние температуры на поверхностное натяжение; уравнение Гиббса-Гельмгольца, термодинамические параметры поверхностного слоя. Методы определения поверхностного натяжения (сталагмометрический, капиллярного поднятия, максимального давления в газовых пузырьках). Капиллярное давление, уравнение Юнга-Лапласа. Капиллярное поднятие (опускание) жидкостей, Формула Жюрена. Влияние кривизны поверхности (дисперсности) на химический потенциал фазы. Влияние дисперсности на давление насыщенного пара. Уравнение Томсона (Кельвина).

##### Адсорбция, поверхностно-активные вещества.

Явления, обусловленные влиянием дисперсности (кривизны поверхности) на химический потенциал и давление насыщенного пара (капиллярная конденсация; изотермическая перегонка; рекристаллизация осадков и др.). Смачивание. Условие равновесия при смачивании, уравнение Юнга. Связь смачивания с адгезией и когезией. Избирательное смачивание, гидрофильные и гидрофобные тела. Адсорбция. Общая характеристика. физическая и химическая адсорбция. Связь адсорбции из растворов с поверхностным натяжением Поверхностно-активные и инактивные вещества. Поверхностная активность; правило Дюкло-Траубе. Уравнение адсорбции Гиббса. Построение изотермы адсорбции Гиббса по зависимости поверхностного натяжения от концентрации.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение адсорбции Ленгмюра; его частные случаи; физический смысл и определение констант. Обобщение уравнений Гиббса и Ленгмюра, Уравнение Шишковского; определение его констант.

Строение адсорбционных слоев ПАВ на поверхности разбавленных ( $c \rightarrow 0$ ) и концентрированных ( $c \rightarrow \infty$ ) растворов. Расчет молекулярных характеристик адсорбционных слоев. Регулирование смачивания с помощью ПАВ. Адсорбционное модифицирование поверхностей. Флотация.

#### **Теория двойного электрического слоя.**

Причины возникновения электрического заряда на поверхности коллоидных частиц. Электрокинетические явления,  $\zeta$ -потенциал. Развитие представлений о строении двойного электрического слоя: теории Гельмгольца, Гуи и Чепмена, Штерна (физическая картина строения ДЭС). Недостатки теории строения ДЭС по Гуи-Чепмену. Строение ДЭС по Штерну. Учет специфической адсорбции противоионов. Перезарядка частиц. Теория диффузного ДЭС по Гуи и Чепмену: физическая картина строения ДЭС и составление уравнения Пуассона-Больцмана. Уравнение ДЭС в дифференциальной форме, его анализ. Теория диффузного ДЭС по Гуи и Чепмену: интегральная форма уравнения ДЭС, его частные случаи. Недостатки теории строения ДЭС по Гуи-Чепмену. Строение ДЭС по Штерну. Учет специфической адсорбции противоионов. Перезарядка частиц.

Электрофорез. Уравнение Гельмгольца-Перрена. Электрофоретическое торможение, уравнения Гюккеля, Генри. Электроосмос. Поверхностная проводимость капиллярных систем и ее учет. Потенциал течения и потенциал седиментации. Лиофобные и лиофильные дисперсные системы. Факторы агрегативной устойчивости лиофобных золь.

#### **Теория ДЛФО.**

Теория ДЛФО: дальнедействующие силы взаимного притяжения и отталкивания частиц в лиофобных золях; их физическая природа. Зависимость потенциальной энергии притяжения и энергии электростатического отталкивания частиц от расстояния. Теория ДЛФО: анализ потенциальных кривых взаимодействия частиц лиофобных золь (медленная и быстрая коагуляция; ПБК; правило Шульце-Гарди; концентрационная и нейтрализационная коагуляция; тиксотропия).

#### **Вязкость коллоидных систем.**

Вязкость жидкостей, уравнения Ньютона и Пуазейля. Зависимость вязкости коллоидных систем от концентрации дисперсной фазы и напряжения сдвига. Вязкие и вязко-пластические тела. Светорассеяние и поглощение света в коллоидных растворах.

#### **Примерные вопросы к экзамену:**

1. Поверхностное натяжение: энергетическая и силовая трактовка. Опыт Дюпре. Зависимость поверхностного натяжения от природы смежных фаз. Правило Антонова.
2. Влияние температуры на поверхностное натяжение; уравнение Гиббса-Гельмгольца, термодинамические параметры поверхностного слоя.
3. Влияние кривизны поверхности (дисперсности) на химический потенциал фазы. Влияние дисперсности на давление насыщенного пара. Уравнение Томсона (Кельвина).
4. Уравнение адсорбции Гиббса. Построение изотермы адсорбции Гиббса по зависимости поверхностного натяжения от концентрации.
5. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение адсорбции Ленгмюра; его частные случаи; физический смысл и определение констант. Обобщение уравнений Гиббса и Ленгмюра, Уравнение Шишковского; определение его констант.
6. Причины возникновения электрического заряда на поверхности коллоидных частиц. Электрокинетические явления,  $\zeta$ -потенциал.

7. Электрофорез. Уравнение Гельмгольца-Перрена. Электрофоретическое торможение, уравнения Гюккеля, Генри.
8. Лиофобные и лиофильные дисперсные системы. Факторы агрегативной устойчивости лиофобных золей.
9. Теория ДЛФО: анализ потенциальных кривых взаимодействия частиц лиофобных золей (медленная и быстрая коагуляция; ПБК; правило Шульце-Гарди; концентрационная и нейтрализационная коагуляция; тиксотропия).
10. Вязкость жидкостей, уравнения Ньютона и Пуазейля. Зависимость вязкости коллоидных систем от концентрации дисперсной фазы и напряжения сдвига.

### Литература:

1. Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии / Б. Д. Сумм. — М. : Издательский центр «Академия», 2007. — 240 с.
2. Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. - М. : Высш. шк., 2004. - 444 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. - М. : Химия, 1989. — 462 с.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. - Л. : Химия, 1984. — 368 с.
5. Вережников В.Н. Избранные главы коллоидной химии (учебное пособие) / В.Н.Вережников. - 2011. — 187 с.
6. Нейман Р.Э. Диалектика науки о коллоидах / Р.Э. Нейман. - Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та., 1989. — 152 с.
7. Зимон А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон. — М. : Агар, 2001. — 317 с.

### Профиль (специальность) 02.00.21. Химия твердого тела

#### 1. Общие положения

Химия твердого состояния как раздела химической науки. Особенности строения и свойств твердых веществ. Классификация твердых веществ.

#### 2. Строение твердых веществ

Симметрия кристаллической решетки. Кристаллографические пространственные группы симметрии. Выбор и типы элементарных ячеек. Молекулярные кристаллы. Кристаллы с ионными и ковалентными решетками. Правила Полинга. Металлы и сплавы. Интерметаллические соединения. Кристаллы с участием водородных и вандер-ваальсовых связей. Размеры атомов или ионов. Координационные числа.

Архитектура кристаллов. Способы организации структур. Структуры с гексагональной и кубической плотнейшими упаковками. Тетрагональная упаковка. Дефекты упаковок, политипизм. Полиэдрическое описание кристаллических структур. Изоморфизм. Наиболее важные структурные типы. Структуры каменной соли (NaCl) и хлорида цезия (CsCl), сфалерита и вюрцита (ZnS), флюорита (CaF<sub>2</sub>) и антифлюорита (Na<sub>2</sub>O). Структурные типы арсенида никеля (NiAs), иодида кадмия (CdI<sub>2</sub>) и рутила (TiO<sub>2</sub>). Структурные типы перовскита (CaTiO<sub>3</sub>) и шпинели (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Твердые растворы. Изовалентное и гетеровалентное замещение. Нестехиометрические соединения.

Структура аморфных твердых тел. Функция радиального распределения атомов. Современные модели структуры. Квазикристаллы. Несоразмерные структуры. Структура жидких кристаллов.

#### 3. Химическая связь и электронное строение твердых веществ

Типы химической связи в твердом теле. Ван-дер-ваальсово взаимодействие в молекулярных кристаллах, клатраты. Ионная модель строения кристаллов, константа Маделунга, энергия ионной решетки.

Зонная структура кристаллов. Образование зон в результате перекрывания орбиталей. Уровень Ферми. Химический потенциал. Валентная зона, запрещенная зона, зона проводимости. Металлы и диэлектрики. Собственные и примесные полупроводники. Электронная и дырочная проводимость. Наноструктуры, объемные кластеры.

#### **4. Реальная структура кристаллов**

Дефекты. Собственные точечные дефекты. Термодинамические причины образования точечных дефектов. Дефекты по Шоттки и Френкелю. Примесные точечные дефекты. Квазихимическая модель описания равновесия точечных дефектов. Влияние точечных дефектов на свойства неорганических веществ.

Диффузия в твердых телах. Основные механизмы самодиффузии. Коэффициент диффузии, энергия активации диффузии. Диффузия, обусловленная градиентом концентраций, законы Фика. Диффузия точечных дефектов в электрическом поле. Уравнение Нернста-Эйнштейна. Методы исследования диффузии. Ионная проводимость. Подвижность, числа переноса. Температурная зависимость ионной проводимости. Собственная и примесная проводимость.

Дислокации в кристаллах, основные виды. Природа дислокаций. Движение дислокаций. Влияние дислокаций на свойства кристаллов. Экспериментальные методы исследования дислокаций.

Двумерные дефекты. Элементы кристаллографии поверхности. Особенности структуры. Роль поверхности в химических реакциях твердых тел. Роль соотношения объем-поверхность в свойствах твердых тел. Общие особенности химии твердых наноразмерных частиц. Экспериментальные методы изучения поверхности.

#### **5. Фазовые переходы в твердых веществах**

Термодинамическая классификация фазовых переходов. Стабильные и метастабильные фазы. Представление фазовых переходов на диаграммах состояния. Структурные изменения при фазовых переходах. Изменения структуры с ростом температуры и давления. Мартенситные превращения. Механизмы фазовых переходов. Кинетика фазовых переходов. Скорость зародышеобразования. Общая скорость превращения, уравнение Авраами. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов. Мартенситные превращения. Переходы типа порядок—беспорядок.

#### **6. Химические реакции твердых веществ**

Термодинамические оценки возможности прохождения химических реакций с участием твердых тел. Скорость гетерогенных химических процессов с участием твердых тел. Элементарные кинетические стадии процессов. Роль массопереноса. Зародышеобразование в процессах, сопровождающихся образованием твердых продуктов. Термодинамика формирования новой фазы. Критическое пересыщение, критический зародыш. Кинетика образования и роста зародышей.

Классификация химических гетерогенных процессов с участием твердых фаз. Термическое разложение твердых фаз с образованием продуктов в различных фазовых состояниях. Распад твердых растворов по спинодальному механизму и механизму роста зародышей. Реакции твердая фаза - твердая фаза, твердая фаза - газ, твердая фаза — жидкость. Примеры.

Основные факторы, влияющие на реакционную способность твердых тел. Роль примесей и дефектов. Химические реакции на поверхности. Методы управления развитием процессов с участием твердых тел. Нетермические способы повышения реакционной способности твердых тел: фотохимические, радиационно-химические, механические и др.

#### **7. Синтез твердых веществ**

Термодинамические основы синтеза твердых веществ. P-T-x фазовые диаграммы двухкомпонентных систем как геометрическое представление термодинамических данных. Правило фаз Гиббса. Работа с проекциями и сечениями P-T-x диаграмм. Основные типы конденсированных фазовых диаграмм двухкомпонентных си-

стем. Конденсированные диаграммы трехкомпонентных систем. Использование фазовых диаграмм для выбора условий синтеза.

Синтез путем твердофазных реакций. Кристаллизация из растворов и расплавов. Использование фазовых диаграмм. Кристаллизация из паровой фазы. Гидротермальные методы синтеза твердых веществ. Выращивание монокристаллов. Общие кинетические особенности. Механизмы роста кристаллов. Получение твердых веществ в виде тонких пленок.

Керамика. Способы получения твердых аморфных веществ и стекол. Методы получения в наноразмерных твердых фаз.

### **8. Методы исследования**

Методы изучения кристаллического строения твердых тел. Дифракция рентгеновских лучей. Закон Брэгга, расчет межплоскостных расстояний. Метод порошка, научные основы и применение. Метод Гинье. Индексирование рентгенограмм. Идентификация веществ по рентгенограммам, рентгенофазовый анализ.

Электронная микроскопия: принципы и возможности растровой электронной микроскопии, просвечивающая электронная микроскопия, зондовая микроскопия. Спектральные методы: виды, принципы, возможности.

Методы определения химического состава. Химический элементный анализ. Рентгенофлуоресцентный анализ. Локальный рентгеноспектральный анализ, масс-спектрометрические методы, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Методы исследования химического и элементного состава поверхности.

Исследования термических свойств веществ. Термогравиметрический анализ. Дифференциально-термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия. Основные методы исследования электрических и магнитных свойств.

### **9. Твердофазные материалы**

Полупроводники. Классификация полупроводниковых материалов. Диэлектрики. Химическая и физическая природа диэлектриков. Наведенная и спонтанная поляризация. Сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и пьезоэлектрики.

Магнитные материалы. Функциональные параметры. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Области применения, взаимосвязь структуры и свойств.

Оптические материалы. Люминесцентные материалы и люминофоры. Фосфоресцирующие материалы. Твердотельные источники лазерного излучения (рубиновый и неодимовый лазеры).

Сверхпроводящие материалы. Традиционные (металлы и интерметаллиды) и высокотемпературные (оксиды) сверхпроводники.

Тугоплавкие материалы. Металлы и сплавы, оксиды, карбиды, бориды, нитриды, силициды. Композиционные материалы, их классификация и методология создания. Металлсодержащие композиционные материалы.

Аморфные материалы и стекла. Факторы, влияющие на стеклообразование. Оксидные и халькогенидные стекла. Электропроводящие стекла. Металлические стекла. Стеклокерамика. Жидкие кристаллы.

Биоматериалы.

### **Примерные вопросы к экзамену:**

1. Дефекты. Дефектообразование и нестехиометрия кристаллов. Термодинамические причины образования точечных дефектов.
2. Роль поверхности в химических реакциях твердых тел. Экспериментальные методы изучения поверхности. Общие особенности химии твердых наноразмерных частиц.
3. Термодинамическая классификация фазовых переходов. Механизмы фазовых переходов. Кинетика фазовых переходов.

4. Скорость гетерогенных химических процессов с участием твердых тел. Элементарные кинетические стадии процессов.
5. Классификация химических гетерогенных процессов с участием твердых фаз. Основные факторы, влияющие на реакционную способность твердых тел.
6. Термодинамические основы синтеза твердых веществ. P-T-х фазовые диаграммы двухкомпонентных систем как геометрическое представление термодинамических данных.
7. Основные типы конденсированных фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Использование фазовых диаграмм для выбора условий синтеза материалов.
8. Кристаллизация из паровой фазы и гидротермальные методы синтеза твердых веществ.
9. Методы синтеза керамических материалов, твердых аморфных веществ и стекол.
11. Методы изучения кристаллического строения твердых тел. Дифракция рентгеновских лучей. Рентгенофазовый анализ.
12. Растровая и просвечивающая электронная микроскопия: принципы и возможности
13. Методы исследования химического и элементного состава поверхности: физические основы и возможности
14. Методы исследования термических свойств веществ. Термогравиметрический анализ. Дифференциально-термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.
15. Оптические материалы. Люминесцентные материалы и люминофоры. Фосфоресцирующие материалы. Твердотельные источники лазерного излучения.
16. Сверхпроводящие материалы. Традиционные и высокотемпературные сверхпроводники.

#### **Литература:**

1. Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. – 464 с.
2. Структурная неорганическая химия / У. Мюллер ; пер. с англ. А.М. Самойлова, Е.С. Рембезы; под ред. А.М. Ховива. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 351 с.
3. Эшби М., Джонс Д. Конструкционные материалы. Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 672 с.
4. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Т. 1, 2. М.: Мир, 1988.
5. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск, 1990.
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1978.
7. Драго Р. Физические методы в химии М: Мир, 1981.
8. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов М.: Мир, 1969.
9. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. Т. 1,2. М, 1995.
10. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1—3. М.: Мир, 1987 - 1988.
11. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М., 1993.
12. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск, 1978.
13. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
14. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М., 1984.
15. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб., 1996.

16.Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М., 1986.

### Критерии оценки знаний претендентов на поступление в аспирантуру

Оценка	Критерий оценки
Отлично	Ставится претенденту, правильно и уверенно отвечающему на все вопросы контрольно-измерительного материала, а также при правильных ответах на дополнительные вопросы.
Хорошо	В случае правильного ответа на все вопросы контрольно-измерительного материала, если при этом имели место ошибки не принципиального характера. То же относится и к ответам на дополнительные вопросы.
Удовлетворительно	Если претендент показывает неглубокое знание вопросов контрольно-измерительного материала, не допуская в ответе грубых ошибок.
Неудовлетворительно	При слабом, отрывочном знании программы общих вопросов, которое не позволяет заниматься научными исследованиями в области химии.

### Программа вступительного испытания разработана:

**Неорганическая химия** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Семенов В.Н.

**Аналитическая химия**–д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Селеменов В.Ф.

**Органическая химия**–д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии Шихалиев Х.С.

**Физическая химия** –д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии Введенский А.В.

**Электрохимия**–д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии Введенский А.В.

**Высокомолекулярные соединения**–д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов Шаталов Г.В.

**Коллоидная химия**–д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов Вережников В.Н.

**Химия твердого тела** –д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения и индустрии наносистем Иевлев В.М.

Программа вступительного испытания одобрена решением Ученого совета химического факультета (протокол №3 от 24.03.2016)