

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

УТВЕРЖДАЮ

Ректор

Д.А. Ендовицкий

21.10.2022



**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
ПО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ –
ПРОГРАММЕ ПОДГОТОВКИ НАУЧНЫХ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИХ
КАДРОВ В АСПИРАНТУРЕ
ПО ГРУППЕ НАУЧНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ
1.4 Химические науки
(химический факультет)**

Воронеж
2022

Научные специальности:

- 1.4.1 Неорганическая химия
- 1.4.2 Аналитическая химия
- 1.4.3 Органическая химия
- 1.4.4 Физическая химия
- 1.4.6 Электрохимия
- 1.4.7 Высокомолекулярные соединения
- 1.4.15 Химия твердого тела

**Содержание программы по группе научных специальностей
1.4 Химические науки (общая химия)**

Атомно-молекулярное учение. Дискретность микроскопического строения и корпускулярная организация вещества. Атом, молекула, кристаллическая решетка. Своеобразие микромира. Корпускулярно-волновой дуализм. Принцип неопределенности Гейзенберга. Описание движения микрочастиц в квантовой механике. Состояние микрочастицы, волновая функция. Подход к решению уравнения Шредингера для атома водорода. Атомные орбитали. Угловые и радиальные части. Квантовые числа. Вырожденные состояния.

Строение Периодической системы в связи со строением атома: образование периодов, групп и подгрупп. Стабильные электронные конфигурации. Кайносимметрия. Эффекты проникновения и экранирования, эффект инертной $6s$ -электронной пары. Сродство к электрону и энергия ионизации. Различные виды аналогий и периодичности, наблюдаемые для элементов Периодической системы.

Химическая кинетика. Формальная кинетика и учение о механизмах химических реакций. Скорость химической реакции. Закон действующих масс. Порядок и молекулярность реакции. Временная зависимость концентрации реагирующих веществ для простых реакций различного порядка. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Теория активных столкновений. Энергия активации. Предэкспоненциальный множитель, стерический фактор. Теория активированного комплекса (переходного состояния). Катализ.

Термодинамическая система, состояние системы, термодинамический процесс. Термодинамические функции состояния. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимия изобарных систем. Закон Гесса, следствия из закона Гесса: закон Лавуазье-Лапласа, расчет теплот химических реакций по теплотам образования и горения. Общий метод расчета теплот химических реакций (метод циклов).

Второе начало термодинамики. Энтропия как функция состояния. Статистический смысл энтропии, формула Больцмана. Изменение энтропии при химических реакциях. Термодинамическое равновесие. Термодинамические потенциалы (энергия Гельмгольца и энергия Гиббса) и условия термодинамического равновесия. Критерий направленности самопроизвольного процесса. Энтальпийный и энтропийный факторы.

Константа равновесия для гомогенного и гетерогенного равновесия. Величины K_C , K_P и K_X . Их взаимосвязь и связь с термодинамическими функциями. Зависимость константы равновесия от температуры, уравнение изобары Вант-Гоффа. Принцип Ле-Шателье. Уравнение изотермы Вант-Гоффа.

Коллигативные свойства растворов. Закон Рауля. Явление осмоса и осмотический закон Вант-Гоффа. Температура начала кипения жидкого раствора, эбуллиоскопия. Температура начала кристаллизации жидкого раствора, криоскопия. Взаимосвязь фазовой диаграммы эвтектического типа (положение линии ликвидуса) и криоскопического приближения. Коллигативные свойства растворов электролитов.

Изотонический коэффициент, электропроводность растворов электролитов.

Растворы сильных и слабых электролитов. Понятия о степени ионизации, о константе ионизации и взаимосвязь этих величин. Понятие о произведении растворимости. Кислотно-основные взаимодействия. Представления о кислотах и основаниях согласно С. Аррениусу. Кислотно-основные взаимодействия. Теории Брёнстеда-Лоури, Льюиса и Усановича (в современном представлении). Примеры кислотно-основных взаимодействий в неводных растворах. Гидролиз. Способы смещения равновесия с участием растворов электролитов.

Понятие химической связи. Взаимодействие атомов. Энергия связи в молекуле и энергия ступенчатой (неэлектролитической) диссоциации молекулы. Равновесная конфигурация молекул. Энергия связи, длина связи. Понятие химического строения. Ковалентная связь. Связывающие электронные пары, представления Льюиса. Донорно-акцепторный механизм. Характеристики ковалентной связи. Кратные связи. σ , π , δ -Связи. Перекрытие электронных облаков. Принцип наибольшего перекрытия, гибридизация. Соотношение геометрии молекулы с типом гибридизации. Дипольный момент молекулы. Метод молекулярных орбиталей и типы МО.

Понятие координационного соединения по Вернеру. Строение координационного соединения по Вернеру. Координационное число. Дентатность лигандов. Амбидентные лиганды. Метод валентных связей. Химическая связь в предельных карбонилах d -элементов. Кластеры «металл-металл» в карбонилах и других координационных соединениях. Теория кристаллического поля для d -элементов в роли комплексообразователей. Метод МО и его возможности для координационных соединений.

Научная специальность 1.4.1 Неорганическая химия

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 кислород содержащих 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 РЗЭ. 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 кислородсодержащих кислот. Комплексные соединения. Общая характеристика элементов подгруппы титана. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородсодержащих 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, физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с другими неметаллами. Соли кислородсодержащих кислот. Комплексные соединения. Металлохимия. Характеристика элементов подгруппы ванадия. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с другими неметаллами. Ванадилы. Соли кислородсодержащих 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. Соеди-

нения 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.

Понятие о фазе, компоненте системы, независимом компоненте. Понятие о фазовой диаграмме (ФД) одно- и многокомпонентной системы. Правило фаз Гиббса. Примеры ФД одно- и многокомпонентной систем (вода, сера). Линии сосуществования фаз. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса в различных (дифференциальной и интегральной) формах и связь этого уравнения с возможностью плавления твердых фаз при варьировании давления (без изменения температуры). Тройные и критические точки.

Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. Примитивные виды взаимодействия. T - x -сечения диаграммы эвтектического типа для случаев ничтожно малой и заметной растворимости компонентов в твердых фазах. Линии ликвидуса и солидуса. Случай ретроградного солидуса. Моноэвтектический тип взаимодействия и соответствующий тип T - x -сечение диаграммы.

T - x -диаграмма (T - x -сечение) перитектического типа (формирование ограниченного твердого раствора без образования соединения). T - x -сечения диаграмм с непрерывными твердыми растворами. Точки конгруэнтного плавления для диаграмм с непрерывной растворимостью в твердофазном состоянии. Упорядочение твердых растворов. Соединения Курнакова.

T - x -диаграмма (T - x -сечение) бинарной системы с промежуточным соединением, способным разлагаться при увеличении температуры по перитектической реакции. T - x -диаграммы (T - x -сечения) бинарных систем с конгруэнтно плавящимся соединением. Дальтонида и бертоллиды: представления Н.С. Курнакова и его последователей.

Вопросы к экзамену:

1. Водород. Изотопы водорода. Особое положение водорода в Периодической Системе и особые физические и химические свойства водорода (простого вещества и его соединений). Бинарные соединения водорода (AH_x). Различные типы гидридов. Физические и химические свойства. Твердые растворы

- внедрения и фазы внедрения.
2. Общая характеристика элементов Ia подгруппы ПС (Li, Na, K, Rb, Cs). Физические и химические свойства простых веществ (металлов) и их соединений; металлохимия. Возможность связывания соединений этих элементов в координационные соединения в растворах.
 3. Физические и химические свойства бериллия и его соединений. Сравнение бериллия с магнием и алюминием. Другие примеры диагональной аналогии среди элементов. Щелочноземельные металлы. Физические и химические свойства этих металлов и их соединений; металлохимия.
 4. Элементы III-a группы Периодической Системы. Краткая характеристика физических и химических простых веществ и их соединений. Особенности химии бора, галлия и таллия. Гидриды бора. Сравнение свойств бора и алюминия, бора и кремния. Алюминий. Сравнение физических и химических свойств алюминия со свойствами его соседей по главной и побочной подгруппам.
 5. Элементы III-b группы Периодической Системы. Лантаноиды и актиниды. Внутренняя периодичность лантаноидов. Особенности химии церия и тербия, европия и иттербия. Эффекты *d*- и *f*-электронной контракции. Проявления этих эффектов в физических и в химических свойствах элементов и соединений. Примеры среди лантаноидов и других элементов. Актиниды. Различие в свойствах первых 7 и последних 7 актинидов.
 6. Полиморфизм и аллотропия углерода. Физические и химические свойства различных полиморфных модификаций углерода (алмаз, графит, фуллерены и т. д.). Примерный вид фазовой диаграммы углерода. Структуры твердых простых веществ для элементов подгруппы кремния. Полиморфизм Sn. Сравнение свойств физических и химических свойств C, Si, Ge, Sn и Pb.
 7. Химические и физические свойства азота как простого вещества. Химия водородных соединений азота. Аммиак, гидразин, гидроксилламин, азотистоводородная кислота и свойства этих соединений. Кислородные соединения азота. Оксиды азота. Азотистая и азотная кислоты и их соли. Азот, фосфор и другие элементы V-a группы ПС: сравнительная характеристика.
 8. Кислород. Аллотропия. Физические и химические свойства. Химическая связь в молекуле кислорода (O₂). Синглетный кислород. Кислородные соединения: оксиды, пероксиды, надпероксиды и озониды. Пероксид водорода. Особенности строения и химической связи. Химические свойства.
 9. Сера. Аллотропия и полиморфизм серы. Фазовая диаграмма серы. Водородные соединения: сероводород и сульфаны. Кислородные соединения серы: оксиды и кислоты. Физические и химические свойства серы, селена, теллура и их соединений. Сравнительный анализ. Серная, селеновая и теллуrowые кислоты.
 10. Физические и химические свойства галогенов и галогенидов. Сравнительная характеристика. Особые свойства фтора и его соединений. Кислородные соединения хлора, брома и йода.
 11. Общая характеристика элементов подгрупп хрома и марганца. Кластеры в химии координационных соединений этих элементов. Сравнение элементов подгруппы хлора с элементами подгруппы марганца и элементов подгруппы серы с элементами подгруппы хрома.
 12. Краткая характеристика элементов подгрупп титана и ванадия. Отличие Ti от Zr и Hf; V – от Nb и Ta. Твердые растворы различной природы и фазы внедрения на примере соединений титана.
 13. Элементы семейства железа (Fe, Co, Ni). Горизонтальная аналогия и ее причины. Характеристика свойств металлов – железа, кобальта и никеля и их соединений. Металлохимические свойства Fe, Co, Ni. Карбонилы как пример координационных соединений этих элементов. Химическая связь и кластеры в карбонилах.

14. Элементы подгрупп меди и цинка. Характеристика простых веществ (металлов) и их соединений. Металлохимия этих элементов. Обнаруженные недавно высокие степени окисления «тяжелых» элементов этих подгрупп, химическая связь в соответствующих соединениях и их свойства.
15. Понятие о фазе, компоненте системы, независимом компоненте. Понятие о фазовой диаграмме (ФД) одно- и многокомпонентной системы. Правило фаз Гиббса. Примеры ФД одно- и многокомпонентной систем (вода, сера). Линии сосуществования фаз. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса в различных (дифференциальной и интегральной) формах и связь этого уравнения с возможностью плавления твердых фаз при варьировании давления (без изменения температуры). Тройные и критические точки.
16. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. Прimitивные виды взаимодействия. T -х-сечения диаграммы эвтектического типа для случаев ничтожно малой и заметной растворимости компонентов в твердых фазах. Линии ликвидуса и солидуса. Случай ретроградного солидуса. Монотектический тип взаимодействия и соответствующий тип T -х-сечение диаграммы.
17. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. T -х- диаграмма (T -х-сечение) перитектического типа (формирование ограниченного твердого раствора без образования соединения). T -х-сечения диаграмм с непрерывными твердыми растворами. Точки конгруэнтного плавления для диаграмм с непрерывной растворимостью в твердофазном состоянии. Упорядочение твердых растворов. Соединения Курнакова.
18. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. T -х-диаграмма (T -х-сечение) бинарной системы с промежуточным соединением, способным разлагаться при увеличении температуры по перитектической реакции. T -х-диаграммы (T -х-сечения) бинарных систем с конгруэнтно плавящимся соединением. Дальтониды и бертоллиды: представления Н.С. Курнакова и его последователей.
19. Галогениды как характеристические соединения. Тенденции изменения их свойств при переходе от элемента к элементу внутри группы и по мере изменения степени окисления элемента, образующего галогениды.
20. Оксиды и гидроксиды как характеристические соединения. Тенденции изменения их свойств при переходе от элемента к элементу внутри группы и по мере изменения степени окисления элемента, образующего оксиды и гидроксиды.

Литература:

1. 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.
2. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. - М.: Высш. Шк. - 2007. - 526 с.
3. Гринвуд Н. Химия элементов: В 2 т. Т.1 / Н. Гринвуд, А. Эрншо; - 3-е изд. – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2015. – 607 с.
4. Гринвуд Н. Химия элементов: В 2 т. Т.2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо; - 3-е изд. – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2015. – 670 с.
5. Неорганическая химия: в 3т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : Академия. - 2004.
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.
8. Халдоияниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / К.А. Халдоияниди. – Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 2004. - 382 с.
9. Вольхин В. В. Общая химия: основной курс; учебное пособие / В. В. Вольхин – СПб : Издательство Лань, 2008 г. – 464 с.

10. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами: Пер. с англ. – М: Мир, 1989, 230 с
11. Физическая химия материалов и процессов электронной техники: учебное пособие Учебное пособие для ВУЗ'ов по направлению специальности "Химия" / И.М. Кувшинников, Э.М. Эйбатова. - Изд. Московского государственного открытого университета, 2011 г. С.80
12. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. /Е. Ю. Тонков. - М.: Наука, 1983 – 208 с.
13. Зломанов В.П. Р-Т-х диаграммы состояния систем металл – халькоген / В.П. Зломанов. – М.: Наука, 1987. - 178 с.
14. Глазов В.М./ Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М. Глазов, Л.М.Павлова: 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1988 – 325 с.
15. Федоров П.И. Ошибки при построении диаграмм состояния двойных систем / П.И.Федоров, П.П Федоров., Д.В. Дробот - М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005, - 181 с.
16. Петров Д.А. Двойные и тройные системы / Д.А. Петров. - М.: Металлургия, 1986. - 256 с.
17. Танганов Б.Б. Физико-химические методы анализа (учебное пособие) /Б.Б. Танганов Изд. Восточно-Сибирского государственного технологического университета.- Улан-Удэ, 2009.- 356 с.
18. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. / А. Вест; пер. с англ. - М.: Мир, 1988. – Ч.1. - 558 с.

Научная специальность 1.4.2 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-, ультрамикроанализ). 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.

Кислотнo-основная классификация катионов по группам. Систематический анализ катионов по кислотнo-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 комплексонов, 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.

Вопросы к экзамену:

1. Предмет и задачи аналитической химии. Этапы исторического развития и значение аналитической химии в развитии научных химических знаний.
2. Виды и объекты анализа. Методы аналитической химии и их классификация. Цели аналитического определения. Общая схема аналитического определения.
3. Классификация хроматографических методов.
4. Элюентная хроматография. Основные параметры хроматографического пика.
5. Теория теоретических тарелок в хроматографии.
6. Кинетическая теория хроматографии. Уравнение Ван-Деемтера и оптимизация хроматографического процесса.
7. Газовая хроматография, блок-схема установки, выбор газа-носителя, сорбента, детектора. Насадочные и капиллярные колонки.
8. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Выбор подвижной и неподвижной фаз.

9. Классификация спектральных методов анализа.
10. Эмиссионный спектральный анализ. Атомизаторы. Качественный и количественный атомно-эмиссионный анализ.
11. Атомно-абсорбционный анализ. Пламенный и электротермический варианты атомно-абсорбционного анализа.
12. Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Основной закон светопоглощения.
13. Инфракрасная спектроскопия. Структурно-групповой анализ по ИК спектрам.
14. Классификация электрохимических методов анализа.
15. Потенциометрический анализ. Индикаторные электроды и электроды сравнения.
16. Вольтамперометрия. Качественный и количественный анализ.
17. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.
18. Электрохимические сенсоры.
19. Классификация методов разделения в аналитической химии.
20. Сорбционные и мембранные методы разделения.

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. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Кристиан Г. Аналитическая химия = Analytical chemistry : в 2 т. / Г. Кристиан . – М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2009 . – 623 с.
9. 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.
10. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : в 2 томах : учебник для вузов / Ю. Я. Харитонов. – Москва : Высшая школа, 2010. – Т. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – 615 с.
11. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : в 2 томах : учебник для вузов / Ю. Я. Харитонов. – Москва : Высшая школа, 2010. – Т. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – 559 с.

Научная специальность 1.4.3 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 σ - и π -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. Трактровка 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, декарбоксилирование 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 σ -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 трехцентрковой двухэлектронной связью, полимеризация и электрофильное замещение. Каталитический риформинг. Основные пути использования насыщенных углеводородов.

Алкены. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов и промышленное получение олефинов пу-

тем 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 σ - и π -МО. Геометрическая изомерия в ряду алкенов. Физические свойства и спектральные характеристики алкенов. Основные типы механизмов в превращениях алкенов. Реакции электрофильного 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 π -электронная система, p , π -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 (π , π -сопряжение), представления о делокализованных π -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 о 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 фор-

мальной 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). π-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. π-, σ -комплексы, пентадиенильная π-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. π-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. Деалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции радикального замещения в боковой цепи, бензильная π-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 С-Н 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 π-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 по-

лярность и зависимость от строения углеводородного радикала и природы атома галогена. Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атомов галогенов и дегидрогалогенирование, представление о механизмах S_N^1 , S_N^2 , E_N^1 , E_N^2 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 металлорганических соединений, 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 $C-Hal$, 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. **Фено́л и его го́мологи.** 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. Каробксилирование фенолов. Гидрирование и окисление.

Альдегиды и кетоны. Классификация, изомерия, номенклатура. Способы образования карбонильной группы: окисление и дегидрирование спиртов, гидролиз геминальных дигалогенпроизводных, озонлиз 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. **Непредельные оксосоединения.** Классификация, номенклатура. Общие методы синтеза сопряженных непредельных альдегидов и кетонов: окисление алкенов по аллильному положению и спиртов аллильного типа, кетоновая конденсация оксосоединений. Электронное строение. Химические свойства: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными 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 диоксимонов, 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, синтеза 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 α , β -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние двойной связи и карбоксильной группы. Реакционная способность. Важнейшие представители: акриловая, метакриловая, олеиновая кислоты. Жиры.

Алифатические и ароматические нитросоединения. 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. C-H 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 углеводов, 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 гидризины и аминов. Соли диазония как реагенты арилирования ароматических соединений.

Классификация и номенклатура. Простейшие ***α-альдегидо- и α-кетоникислоты***. Получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных. Химические свойства как проявление характерных свойств двух функциональных групп. ***β-Альдегидо- и β-кетоникислоты***, специфика их свойств. сложноэфирная конденсация. Ацетоуксусный эфир, его С-Н 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. Стереизомерия, конфигурационные ряды. Кольчато-цепная таутомерия, мутаротация. Реакции, используемые для выяснения структурных стереохимических характеристик моносахаридов: окисление и восстановление, алкилирование, образование фенилгидразонов и озонов, 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 кетокислот. Методы синтеза α-аминокислот из непредельных и дикарбоновых кислот. Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их строения от рН-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. Антрахионовая и п-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, пироксизовая 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, индиге.

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 соединениями. Сходство и различия химических свойств пиридина и хинолина.

Вопросы к экзамену:

1. Типы химической связи в органических соединениях. Их основные характеристики. Гибридизация. Взаимосвязь реакционной способности с электронным строением.
2. Электронные эффекты в органической химии. Индуктивный эффект, эффект сопряжения в органических соединениях. Примеры влияния на свойства органических молекул (кисотно-основные свойства, реакционная способность).
3. Классификация реакций в органической химии. Типы реагирующих частиц, механизмы органических реакций.
4. Алканы. Методы получения, строение, химические свойства, применение.
5. Алкены. Методы получения, строение, химические свойства, применение.
6. Алкины. Методы получения, строение, химические свойства, применение.
7. Диены. Классификация, методы получения, строение, химические свойства, применение.
8. Ароматические соединения, бензол и его гомологи. Методы получения, строение, химические свойства, применение.
9. Классификация галогенпроизводных углеводородов. Методы получения, строение, химические свойства, применение.
10. Одноатомные спирты. Фенолы. Методы получения, классификация, строение, химические свойства, применение.
11. Монокарбонильные соединения. Методы получения, строение, химические свойства, применение.
12. Монокарбоновые кислоты. Способы получения, строение карбоксильной группы, химические свойства.
13. Функциональные производные монокарбоновых кислот (галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы). Химические свойства, способы получения.
14. Алифатические и ароматические нитросоединения. Строение, химические свойства, способы получения.
15. Амины. Классификация, строение, химические свойства, способы получения. Диазосоединения, соли арилдиазония, применение в органическом синтезе.
16. Аминокислоты. Классификация, строение, изомерия, химические свойства. Значение α -аминокислот.
17. Гидроксикарбоновые кислоты. Классификация, строение, изомерия, химические свойства. Оксокарбоновые кислоты. Ацетоуксусный эфир, применение в органическом синтезе.
18. Классификация углеводов. Моносахариды, классификация, строение, таутомерия, химические свойства.
19. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом (пиррол, фуран, тиафен, индол). Ароматичность, химические свойства, способы получения.
20. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин. Шести-членные гетероциклы с двумя гетероатомами. Пиримидин и его производные

(урацил, барбитуровая кислота). Ароматичность, химические свойства, способы получения.

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., прераб. 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.

Научная специальность 1.4.4 Физическая химия

Химическая термодинамика

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Виральные уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Калорические коэффициенты. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы. 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.

Химическое равновесие. Условие химического равновесия. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Равновесный выход продуктов химической реакции. Влияние давления на положение равновесия. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты кон-

стант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Третье начало термодинамики. Расчет константы равновесия реакции при заданной температуре. Метод Шварцмана-Темкина.

Термодинамика растворов. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания и кипения растворов. Криоскопия. Эбулиоскопия. Осмотические явления. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы. Законы растворимости. Уравнение Шредера.

Фазовое равновесие. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Условие фазового равновесия. Правило фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

Условие ограниченной растворимости. Диаграммы состояния «температура – состав» для ограниченно смешивающихся жидкостей.

Перегонка с водяным паром. Гетероазеотроп.

Закон распределения Нернста. Экстракция.

Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Причины адсорбции. Виды адсорбции. Динамический характер адсорбционного равновесия.

Изотермы адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Химическая кинетика. Катализ. Скорость химической реакции. Константа скорости. Кинетический закон действующих масс. Порядок и молекулярность реакции. Простые и сложные реакции. Методы определения порядка реакции. Понятие о лимитирующей стадии. Кинетические уравнения для реакций нулевого, первого и второго порядка. Кинетика сложных химических реакций. Принцип квазистационарности Боденштейна-Семенова.

Теории химической кинетики. Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Теория переходного состояния. Энтропия и энтальпия активации. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям.

Катализ. Общие принципы катализа. Гомогенный катализ. Кислотно-основный катализ. Уравнение Бренстеда. Автокатализ. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций.

Активность и селективность катализаторов. Энергия активации каталитических реакций.

Вопросы к экзамену:

1. Основные понятия химической термодинамики. Первый закон термодинамики, внутренняя энергия, энтальпия. Теплота и работа различных процессов. Калорические коэффициенты, теплоемкость.
2. Термохимия. Закон постоянства сумм теплот Гесса и его следствия. Зависимость теплового эффекта от температуры, уравнение Кирхгофа.
3. Второй закон термодинамики. Энтропия различных процессов; принцип возрастания энтропии. Расчет энтропии химической реакции.
4. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Критерии самопроизвольного протекания процессов и равновесия. Термодинамические потенциалы идеального и реального газов. Летучесть.
5. Зависимость давления от температуры при фазовых переходах. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
6. Энергия Гиббса химической реакции и ее расчет. Влияние температуры на термодинамические потенциалы. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
7. Условие химического равновесия. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Равновесный выход продуктов химической реакции. Влияние давления на положение равновесия.
8. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Третье начало термодинамики. Расчет константы равновесия реакции при заданной температуре. Метод Шварцмана-Темкина.
9. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов.
10. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства.
11. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания и кипения растворов. Криоскопия. Эбулиоскопия. Осмотические явления.
12. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.
13. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Условие фазового равновесия. Правило фаз Гиббса. Диаграмма состояния. Фазовые переходы первого рода. Энергия Гиббса при фазовых превращениях.
14. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.
15. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Условие ограниченной растворимости. Диаграммы состояния «температура-состав» для ограниченно смешивающихся жидкостей. Закон распределения Нернста. Экстракция.
16. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Причины адсорбции. Виды адсорбции.
17. Изотермы адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции.
18. Химическая кинетика. Принципы химической кинетики. Закон действующих масс. Лимитирующая стадия. Кинетика простых и сложных химических реакций. Принцип квазистационарности Боденштейна-Семенова. Теории химической кинетики.
19. Зависимость константы скорости реакции от температуры, уравнение Аррениуса. Энергия, энтропия и энтальпия активации. Теория переходного состояния.

Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям.

20. Катализ. Гомогенный, гетерогенный и кислотно-основной катализ. Автокатализ.

Литература:

1. Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. - М.: БИНОМ, 2009. - 533 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия : учебное пособие / Г.Б. Сергеев. - М. : КДУ, 2007. - 333 с.
3. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика / И.Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. - Долгопрудный : Интеллект, 2010. - 504 с.
4. Гленсдорф П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И.Р. Пригожин. -М.: УРСС, 2003. - 273 с.
5. Бажин Н.М. Термодинамика для химиков / Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. -М.: Химия, 2002. - 406 с.
6. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности / В.И. Ролдугин. - М. : ЦУП Интеллект, 2008. - 568 с.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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. отделение, 1987 .— 879 с.
12. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии : учебник для химических и химико –технологических специальностей вузов / О.М. Полторак .— М. : Высш. шк., 1991 .— 318 с.
13. Глазов В. М. Основы физической химии : Учебное пособие для студентов вузов / В.М. Глазов .— М. : Высшая школа, 1981 .— 455 с.
14. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики : Учебник для студ. химич. Факультетов ун-тов / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре .— М. : Высшая школа, 1984 .— 462 с.
15. Сокольский Д.В. Введение в теорию гетерогенного катализа : Учебное пособие для студ. хим. спец. вузов / Д.В. Сокольский, В.А. Друзь .— 2-е изд., переработ. и дополненное — М. : Высш. школа, 1981 .— 215 с.

Научная специальность 1.4.6 Электрохимия

Равновесные свойства электролитов. Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивости ионных систем. Термодинамические и модельные методы расчета энергии сольватации. Химическая и реальная энергии сольватации. Энтропия сольватации ионов. Динамическая теория сольватации и понятие об отрицательной гидратации. Термодинамика растворов электролитов. Коэффициенты ак-

тивности ионов и методы их определения. Равновесия в растворах электролитов. Методы определения констант равновесия. Теория кислот и оснований. Виды ионного взаимодействия в растворах электролитов, ассоциация ионов. Вывод уравнений теории Дебая—Хюккеля для потенциала ионной атмосферы и для коэффициента активности. Применение теории Дебая—Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов. Современное состояние теории растворов электролитов. Типы растворителей и их свойства. 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. Производство растворов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Способы массопереноса в растворах электролитов: диффузия, миграция и конвекция. Уравнения Нернста—Эйнштейна и Нернста—Планка. Диффузионный потенциал. Электропроводность растворов. Понятие удельной и молярной электропроводности. 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. Стоксовский радиус. Числа переноса и методы их определения. Полимерные электролиты. Растворы, содержащие сольватированные электроны. Электропроводность неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Суперионики.

Граница раздела заряженных фаз. Двойной электрический слой. Электрокапиллярные явления. Классификация межфазных границ. Электрохимический потенциал. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Строение двойного электрического слоя. Элементы теории Гуи-Чапмена-Грема. Методы изучения структуры и свойств двойного электрического слоя. Основное уравнение электрокапиллярности.

Термодинамика равновесных электродных систем. Электродные потенциалы. Электрохимические цепи. Понятие об электрохимическом потенциале. Условие электрохимического равновесия на отдельной межфазной границе и в электрохимической цепи. Скачки потенциала на границах раздела фаз; разности потенциалов Гальвани и Вольты. Понятие электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Концепция электронного равновесия на границе электрод—раствор. Взаимные превращения химической и электрической энергии в электрохимической системе. Правило записи равновесной гальванической цепи. Связь напряжения цепи с потенциалами отдельных электродов. Система знаков электродных потенциалов и напряжений цепей, рекомендации ИЮПАК. 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. Электроды II рода. Окислительно-восстановительные электроды. Правило Лютера. Ионообменные мембраны. Равновесие Доннана. Мембранный потенциал. Основы теории стеклянного электрода. Ионселективные электроды с твердой и жидкой мембраной. Газовые электроды. Потенциал водородного электрода в кислой и щелочной среде. Кислородный электрод. Диаграмма E-pH для воды. Диффузионный потенциал на границе растворов с одинаковым растворителем. Расчет диффузионного потенциала. Формула Гендерсона. Методы элиминиро-

вания диффузионного потенциала. Классификация электрохимических (гальванических) цепей. Физические цепи. Концентрационные цепи I и II рода без переноса. Простые и сложные химические цепи. Потенциометрия и ее роль в физико-химических исследованиях.

Кинетика электрохимических реакций. Поляризация электрода. Перенапряжение. Причины перенапряжения или поляризации. Перенапряжение стадий перехода заряда, диффузии, кристаллизации и химической реакции. Энергия активации электродной реакции в условиях замедленного перехода заряда. Коэффициент переноса заряда, ток обмена, гетерогенная константа скорости. Вольтамперные характеристики наружных электродных реакций. Уравнение Батлера-Фольмера. Его решение при низких и высоких перенапряжениях. Влияние структуры двойного электрического слоя на кинетику стадии разряда-ионизации. Кажущийся ток обмена. 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. Восстановление молекулярного кислорода. Режим смешанной диффузионно-электрохимической кинетики. Способы выделения кинетического тока. 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 кристаллизации. Общие представления о термодинамике зародышеобразования. Особенности гетерогенной 2D- и 3D-нуклеации. Электрохимический и диффузионный режимы нуклеации. Электроосаждение металлов и сплавов.

Основы теории коррозии и защиты металлов. Термодинамика процесса коррозии. Стационарные потенциалы. 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.

Вопросы к экзамену:

1. Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивости ионных систем. Термодинамические и модельные методы расчета энергии сольватации. Химическая и реальная энергии сольватации.
2. Термодинамика растворов электролитов. Коэффициенты активности ионов и методы их определения. Равновесия в растворах электролитов. Методы определения констант равновесия. Теория кислот и оснований.
3. Виды ион-ионного взаимодействия в растворах электролитов, ассоциация ионов. Вывод уравнений теории Дебая—Хюккеля для потенциала ионной атмосферы и для коэффициента активности.
4. Применение теории Дебая—Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов. Современное состояние теории растворов электролитов.
5. Классификация ионных реакций. Протолитическое и автопротолитическое равновесия. Водородный показатель. Буферные свойства растворов.
6. Неравновесные явления в растворах электролитов: диффузия, миграция и ионные реакции. Уравнения Нернста—Эйнштейна и Нернста—Планка. Диффузионный потенциал.
7. Понятие удельной и молярной электропроводности. Влияние концентрации и температуры. Закон Кольрауша. Числа переноса и методы их определения.
8. Физические основы теории Дебая – Хюккеля - Онзагера. Электрофоретическое и релаксационное торможение. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена.

9. Зависимость подвижности ионов от их природы, типа растворителя, температуры и концентрации раствора. Правило Вальдена-Писаржевского.
10. Электрохимический потенциал. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Строение двойного электрического слоя. Элементы теории Гуи-Чапмена-Грема.
11. Понятие об электрохимическом потенциале. Условие электрохимического равновесия на отдельной межфазной границе и в электрохимической цепи. Скачки потенциала на границах раздела фаз. Понятие электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста.
12. Правило записи равновесной гальванической цепи. Связь напряжения цепи с потенциалами отдельных электродов. Система знаков электродных потенциалов и напряжений цепей. Связь напряжения электрохимической цепи с ее свободной энергией Гиббса. Основное уравнение электрохимической термодинамики.
13. Электрод I рода. Уравнение Нернста. Стандартный электродный потенциал и его использование в качестве меры окислительно-восстановительной способности.
14. Ионообменные мембраны. Равновесие Доннана. Мембранный потенциал. Основы теории стеклянного электрода. Ионселективные электроды с твердой и жидкой мембраной.
15. Газовые электроды. Потенциал водородного электрода в кислой и щелочной среде. Кислородный электрод. Диаграмма E-pH для воды.
16. Поляризация электрода. Перенапряжение. Причины возникновения перенапряжения или поляризации. Перенапряжение стадий перехода заряда, диффузии, кристаллизации и химической реакции.
17. Энергия активации электродной реакции в условиях замедленного перехода заряда. Коэффициент переноса заряда, ток обмена, гетерогенная константа скорости. Вольтамперные характеристики наружных электродных реакций. Уравнение Батлера-Фольмера. Его решение при низких и высоких перенапряжениях.
18. Теория диффузионного перенапряжения. Предельный диффузионный ток. Зависимость тока от потенциала при стационарной диффузии к плоскому электроду.
19. 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.
20. Основы теории электрохимической коррозии металлов. Сопряженные анодно-катодные процессы в коррозии. Термодинамика процесса коррозии.

Литература:

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. — М.: Химия, 2006.- 672с.
2. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности / В.И. Ролдугин. — М. : ЦУП Интеллект, 2008. — 568 с.
3. Электрохимия = Electrochimie / Ф. Миомандр [и др.] ; пер. с фр. В.Н. Грасевича под ред. Ю.Д. Гамбурга, В.А. Сафонова .— М. : Техносфера, 2008 .— 359 с.
4. Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца; Пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 326 с.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. - М.: Высшая школа, 1983.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. - М.: Химия, 1967. - 856 с.
7. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. - М.: Мир, 1974. - 552 с.

8. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. - М.: Янус, 1997. -384 с.
9. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / Под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Мир, 1967.
10. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
11. Кришталик Л.И. Электродные процессы. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
12. Прикладная электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна. 3-е изд. Л.: Химия, 1974.
13. Прикладная электрохимия / Под ред. Н.Т. Кудрявцева. 2-е изд. М.: Химия, 1975.
14. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
16. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.
17. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.
18. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1983.
19. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.

Научная специальность 1.4.7 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.

Физика полимеров.

Особенности молекулярного строения полимеров. Гибкость полимерных молекул. Термодинамическая и кинетическая гибкость. Модели полимерной цепи: свободно-сочлененная, с фиксированным валентным углом, с фиксированным валентным и заторможенным внутренним вращением. Статистический сегмент Куна.

Кристаллические полимеры. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров: монокристаллы, фибриллы, сферолиты.

Аморфные полимеры. Три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязко-текучее. Пластификация полимеров.

Молекулярные массы полимеров.

Полидисперсность, молекулярная масса, степень полимеризации, молекулярно-массовое и молекулярно-численное распределение олигомеров и полимеров. Стереохимия полимеров. Теоретические основы и экспериментальные методы фракционирования полимеров. Аналитическое и препаративное фракционирование.

Реакции образования высокомолекулярных соединений.

Цепная и ступенчатая полимеризация. 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.

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 иницирования.

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

Химические превращения полимеров.

Полимераналогичные превращения. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты. Модификация целлюлозы.

Образование нелинейных и сетчатых полимеров. Реакции структурирования полимеров и их особенности. Изменение свойств полимеров в результате структурирования. Межмолекулярные реакции и образование трехмерных сеток. Реакции присоединения, отщепления и изомеризации. Внутримолекулярные превращения.

Вулканизационный процесс. Несерная и серная вулканизация. Вулканизация каучуков, активаторы и ускорители. Механизм процесса.

Деструкция полимеров и композиционных материалов.

Основные виды деструкции: химическая, термическая, термоокислительная, фото- и механическая. Старение полимеров. Горючесть полимерных материалов.

Термостойкие полимеры. Температурные характеристики полимеров. Термостойкость и теплостойкость, методы оценки. Основные типы термостойких полимеров. Влияние структуры и молекулярной массы на термические свойства.

Физиологически активные полимеры.

Классификация полимеров с «собственной активностью» (нейтральные, поликатионные, полианионные, синтетические аналоги нуклеиновых кислот и представители других типов).

Вопросы к экзамену:

1. Полидисперсность, молекулярная масса, степень полимеризации, молекулярно-массовое и молекулярно-численное распределение олигомеров и полимеров. Структурно-химические формы полимерных молекул.
2. Теоретические основы и экспериментальные методы фракционирования полимеров. Аналитическое и препаративное фракционирование.
3. Особенности молекулярного строения полимеров. Гибкость полимерных молекул. Термодинамическая и кинетическая гибкость. Модели полимерной цепи: свободно-сочлененная, с фиксированным валентным углом, с фиксированным валентным и заторможенным внутренним вращением. Статистический сегмент Куна.
4. Кристаллические полимеры. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров: монокристаллы, фибриллы, сферолиты.
5. Аморфные полимеры. Три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязко-текучее. Пластификация полимеров.
6. Реакции образования высокомолекулярных соединений: цепная и ступенчатая полимеризация. 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.
7. 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.
8. Радикальная полимеризация. Понятие о длине кинетической цепи. Ингибиторы и регуляторы радикальной полимеризации. Обратимое ингибирование. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. Гель-эффект.
9. Способы проведения радикальной полимеризации: в массе, растворе, твердой фазе, в суспензиях. Эмульсионная полимеризация и ее особенности. Кинетика и механизмы эмульсионной полимеризации.
10. 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.
11. Катионная полимеризация. Реакционная способность мономеров. Катализаторы и сокатализаторы. Механизмы процесса. Скорость процессов катионной полимеризации, влияние среды и температуры на кинетику и полидисперсность образующихся полимеров.
12. Анионная полимеризация. Реакционная способность мономеров. Механизмы процесса. Образование активного центра, рост и обрыв цепи. Скорости элементарных реакций. Скорость процесса анионной полимеризации, влияние среды и температуры на кинетику и полидисперсность образующихся полимеров. Примеры образования «живых» полимерных цепей.

13. Катализаторы Циглера-Натта. Ионно-координационная полимеризация на литиевых катализаторах. Стереорегулярные полимеры и условия их получения. Механизм стереоспецифической полимеризации.
14. 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.
15. Химические превращения полимеров. Полимераналогичные превращения. Реакционная способность функциональных групп макромолекул и низкомолекулярных соединений. Эффекты цепи и соседней группы, конфигурационные и конформационные эффекты. Модификация целлюлозы.
16. Образование нелинейных и сетчатых полимеров. Реакции структурирования полимеров и их особенности. Изменение свойств полимеров в результате структурирования. Межмолекулярные реакции и образование трехмерных сеток. Реакции присоединения, отщепления и изомеризации. Внутримолекулярные превращения.
17. Вулканизационный процесс. Несерная и серная вулканизация. Вулканизация каучуков, активаторы и ускорители. Механизм процесса.
18. Физиологически активные полимеры. Классификация полимеров с «собственной активностью» (нейтральные, поликатионные, полианионные, синтетические аналоги нуклеиновых кислот и представители других типов).
19. Термостойкие полимеры. Температурные характеристики полимеров. Термостойкость и теплостойкость, методы оценки. Основные типы термостойких полимеров. Влияние структуры и молекулярной массы на термические свойства.
20. Деструкция полимеров и композиционных материалов. Основные виды деструкции: химическая, термическая, термоокислительная, фото- и механическая. Старение полимеров. Горючесть полимерных материалов.

Литература:

1. Высокомолекулярные соединения / [М.С. Аржаков и др.] ; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова ; под ред. А.Б. Зезина .— Москва : Юрайт, 2018 .— 339 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: в 2 ч. / В.В. Киреев. — Москва : Юрайт, 2016 . Ч. 1 .— 365 с.
3. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: в 2 ч. / В.В. Киреев. — Москва : Юрайт, 2016 . Ч. 2 .— 243 с.
4. Кленин В.И. Высокомолекулярные соединения / В.И. Кленин, И.В. Федусенко. — Изд. 2-е, испр. — Санкт-Петербург ; Москва ; Краснодар : Лань, 2013 .— 508 с.
5. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. - М. : Academia, 2008.— 366с.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров/ А. А. Тагер. - М.: Химия, 2007. - 544с.
7. Аскадский А.А. Введение в физико-химию полимеров / А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов .— М. : Научный мир, 2009 .— 380 с.
8. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. Теория и эксперимент / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, Я.В. Кудрявцев ; Рос. акад. наук, Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева .— М. : Наука, 2008 .— 379 с.
9. Кулезнев В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев — Санкт-Петербург ; Москва ; Краснодар : Лань, 2014 .— 367 с.
10. Химия и технология синтетического каучука : учеб. пособие. / Л.А. Аверко - Антонович и др - М. : КолосС, 2008. 357с.
11. Зуев В.В. Физика и химия полимеров: учебное пособие / В.В. Зуев, М.В. 9. Успенская, А.О. Олехнович / СПбГУ ИТМО, 2010. - 45 с.
12. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
13. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.

14. Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физикохимия полимеров. Казань: Фэн, 2003, 512 с.

Научная специальность 1.4.15 Химия твердого тела

Общие положения.

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

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 (CaF₂) и антифлюорита (Na₂O). Структурные типы арсенида никеля (NiAs), иодида кадмия (CdI₂) и рутила (TiO₂). Структурные типы перовскита (CaTiO₃) и шпинели (MgAl₂O₄).

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.

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. запрещенная

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

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.

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 Аврами. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов. Мартенситные превращения. Переходы типа порядок—беспорядок.

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.

Синтез твердых веществ.

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

Методы исследования.

Методы изучения кристаллического строения твердых тел. Дифракция рентгеновских лучей. Закон Брэгга, расчет межплоскостных расстояний. Метод порошка, научные основы и применение. Метод Гинье. Индицирование 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.

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.

Вопросы к экзамену:

1. Химия твердого тела как раздел химической науки. Особенности строения и свойств твердых веществ. Классификация твердых веществ.
2. Строение твердых веществ. Симметрия кристаллической решетки. Кристаллографические пространственные группы симметрии.
3. Архитектура кристаллов. Структура аморфных твердых тел. Современные модели структуры.
4. Химическая связь и электронное строение твердых веществ. Типы химической связи в твердом теле. Зонная структура кристаллов. Образование зон в результате перекрывания орбиталей. Уровень Ферми. Химический потенциал.
5. Дефекты. Дефектообразование и нестехиометрия кристаллов. Термодинамические причины образования точечных дефектов.
6. Дислокации в кристаллах, основные виды. Природа дислокаций.
7. Двумерные дефекты. Элементы кристаллографии поверхности.
8. Диффузия в твердых телах. Основные механизмы самодиффузии. Коэффициент диффузии, энергия активации диффузии. Диффузия, обусловленная градиентом концентраций, законы Фика.
9. Химические реакции твердых веществ. Термодинамические оценки возможности прохождения химических реакций с участием твердых тел. Элементарные кинетические стадии процессов.
10. Роль поверхности в химических реакциях твердых тел. Экспериментальные методы изучения поверхности. Общие особенности химии твердых наноразмерных частиц.
11. Термодинамическая классификация фазовых переходов. Механизмы фазовых переходов. Кинетика фазовых переходов.
12. Методы синтеза керамических материалов, твердых аморфных веществ и стекол.
13. Основные типы конденсированных фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Использование фазовых диаграмм для выбора условий синтеза материалов.
14. Кристаллизация из паровой фазы и гидротермальные методы синтеза твердых веществ.

15. Методы изучения кристаллического строения твердых тел. Дифракция рентгеновских лучей. Рентгенофазовый анализ.
16. Растровая и просвечивающая электронная микроскопия: принципы и возможности
17. Методы исследования химического и элементного состава поверхности: физические основы и возможности
18. Методы исследования термических свойств веществ. Термогравиметрический анализ. Дифференциально-термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.
19. Оптические материалы. Люминесцентные материалы и люминофоры. Фосфоресцирующие материалы. Твердотельные источники лазерного излучения.
20. 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.

Контрольно-измерительные материалы вступительных испытаний в аспирантуру содержат три вопроса: первый вопрос по общей химии, второй и третий вопросы по программам профиля (специальности) из числа 20 вопросов приведенных после этих программ.

Критерии оценки знаний претендентов на поступление в аспирантуру

Баллы	Критерий оценки
80 – 100	1. Ответ грамотный, полный. Ответы излагаются логично, последовательно и не требуют дополнительных пояснений. 2. Демонстрируются глубокие знания дисциплины специальности. 3. Даны обоснованные ответы на дополнительные вопросы комиссии. 4. Ответы хорошо аргументированы, при ответах использованы знания, приобретённые ранее. 5. В ответах четко проявляется способность к исследовательской деятельности.
60 – 80	1. Ответ грамотный, ответы на поставленные вопросы в билете излагаются систематизировано и последовательно, однако требуют пояснений. 2. Демонстрируется умение анализировать материал, однако не все выводы носят аргументированный и доказательный характер. 3. Материал излагается уверенно, в основном правильно даны все определения и понятия. 4. Допущены неточности при выводах и использовании терминов. 5. Даны неполные ответы на дополнительные вопросы комиссии. 6. В ответах проявляется определенная способность исследовательской деятельности.
30 – 60	1. Ответ в целом грамотный, но допускаются нарушения в последовательности изложения при ответе. 2. Демонстрируются поверхностные знания дисциплин специальности. 3. Имеются затруднения с выводами. 4. Определения и понятия даны нечётко. 5. Даны ответы не на все дополнительные вопросы комиссии. 5. Навыки исследовательской деятельности представлены слабо.
29 баллов и менее	1. Ответ неграмотный с принципиальными ошибками. Материал излагается непоследовательно, сбивчиво, не представляет определенной системы знаний по дисциплине. 2. Не даны ответы на дополнительные вопросы комиссии. 3. Допущены грубые ошибки в определениях и понятиях. 4. Отсутствуют навыки исследовательской деятельности.

Программа вступительного испытания одобрена решением Ученого совета химического факультета (протокол № 8 от 20.10.2022)