

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



«УТВЕРЖДЕНО»

Проректор по научной работе
и инновациям

Ашурбеков Н.А.

«15» марта 2021 г.

ПРОГРАММА
вступительного экзамена

Направления подготовки 04.06.01 «Химические науки»

Направленность (профиль) аналитическая химия,
физическая химия, органическая химия, электрохимия

Квалификация: Исследователь. Преподаватель - исследователь

Махачкала 2021 г.

Программа вступительного экзамена составлена в 2021 г. в соответствии с требованиями ФГОС ВО с учетом рекомендаций и ПрООП ВО по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (уровень подготовки кадров высшей квалификации)

от «30» июля 2014 г. №869.

Разработчик: научный руководитель образовательной программы по подготовке кадров высшей квалификации (аспирантура) по направлению подготовки: 04.06.01 «Химические науки», д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии Рамазанов А.Ш.

Программа одобрена:

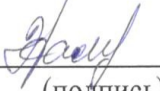
на заседании совета химического факультета 26.02.2021 года, протокол № 6.

Декан ХФ  Бабуев М.А.
(подпись)

Программа одобрена на заседании методической комиссии химического факультета 19.02. 2021 г., протокол № 6.

Председатель  Гасангаджиева У.Г.
(подпись)

Программа вступительного экзамена согласована с Управлением аспирантуры и докторантуры

« 15 » 03 2021 г.  Рамазанова Э.Т.
(подпись)

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы аналитической химии, физической химии, органической химии и электрохимии.

ЦЕЛЬ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

Цель вступительного экзамена - установить глубину профессиональных знаний соискателя и степень подготовленности к самостоятельному проведению научных исследований по избранной специальности.

Вступительный экзамен в аспирантуру включает фундаментальные теоретически и практически значимые вопросы по базовым дисциплинам подготовки специалистов и магистров. Экзамен проводится в устной форме по билетам.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ

Оценка знаний поступающих в аспирантуру производится по пятибалльной шкале:
Оценка «Отлично»:

– выставляется за обстоятельный, полный, развернутый ответ на поставленный вопрос, показана совокупность осознанных знаний об объекте, проявляющаяся в свободном оперировании понятиями, умении выделить существенные и несущественные его признаки, причинно-следственные связи. Знание об объекте демонстрируется на фоне понимания его в системе данной науки и междисциплинарных связей. Ответ формулируется в терминах науки, изложен литературным языком, логичен, доказателен, демонстрирует авторскую позицию соискателя.

Оценка «Хорошо»:

– выставляется за правильные, полные, развернутые ответы на поставленные вопросы, доказательно раскрыты основные положения темы; в ответе прослеживается четкая структура, логическая последовательность, отражающая сущность раскрываемых понятий, теорий, явлений. Ответы изложены литературным языком в терминах науки. В ответе допущены недочеты, исправленные соискателем самостоятельно в процессе ответа.

Оценка «Удовлетворительно»:

– выставляется при полном, но недостаточно последовательном ответе на поставленные вопросы, но при этом показано умение выделить существенные и несущественные признаки и причинно-следственные связи. Ответ логичен и изложен в терминах науки, допущены 1-2 ошибки в определении основных понятий, которые соискатель затрудняется исправить самостоятельно.

Оценка «Неудовлетворительно»:

– дан неполный ответ, представляющий собой разрозненные знания по теме вопроса с существенными ошибками в определениях. Присутствуют фрагментарность, нелогичность изложения. Соискатель не осознает связь данного понятия, теории, явления с другими объектами дисциплины. Отсутствуют выводы, конкретизация и доказательность изложения. Речь неграмотная. Дополнительные и уточняющие вопросы членов комиссии не приводят к коррекции ответа соискателя не только на поставленный вопрос, но и на другие вопросы дисциплины.

КОМПЕТЕНЦИИ СОИСКАТЕЛЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОХОЖДЕНИЯ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

Компетенции	Формулировка компетенции из ФГОС ВО	Планируемые результаты обучения (показатели достижения заданного уровня освоения компетенций)
ПК-1 пороговый уровень	наличием представления о наиболее актуальных направлениях исследований в со-	Знать: теоретические основы традиционных и новых разделов химии и способы их использования при решении

	временной теоретической и экспериментальной химии	конкретных химических и материаловедческих задач Уметь: применять знания общих и специфических закономерностей различных областей химической науки при решении профессиональных задач. Владеть: навыками обработки и анализа научно-технической информации и результатов отдельных этапов работ с учетом теоретических основ традиционных и новых разделов химии.
ПК-2 пороговый уровень	знанием основных этапов и закономерностей развития химической науки, пониманием объективной необходимости возникновения новых направлений, наличием представления о системе фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, форм и методов научного познания, их роли в общеобразовательной профессиональной подготовке химиков	Знать: основные концепции современной химической науки, основные стадии эволюции науки, функции и основания научной картины мира. Уметь: использовать положения и категории химической науки для анализа и оценивания различных фактов и явлений. Владеть: навыками анализа основных мировоззренческих и методологических проблем, в.т.ч. междисциплинарного характера, возникающих в науке на современном этапе ее развития.

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

Направления подготовки **04.06.01 «Химические науки» (уровень подготовки кадров высшей квалификации)**

Направленность (профиль) **аналитическая химия**

Квалификация: **Исследователь. Преподаватель - исследователь**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Виды и стадии химического анализа. Основные характеристики методов анализа. Выбор метода анализа. Способы повышения чувствительности и избирательности методов. Автоматизация анализа.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Аналитический сигнал. Способы выражения зависимости аналитический сигнал-содержание. Соотношение аналитический сигнал/шум. Контрольный опыт. Способы определения концентрации веществ. Правильность и воспроизводимость. Классификация погрешностей. Систематические погрешности. Проверка правильности анализа. Случайные погрешности. Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения. t-Распределение.

ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА

Представительность пробы в химическом анализе. Отбор средней пробы. Подготовка пробы к анализу.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ И ПРОЦЕССОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основные типы химических реакций, используемых в аналитической химии. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия.

Скорость химических реакций, используемых в аналитической химии. Факторы, влияющие на скорость реакции. Индуцированные цепные и сопряженные реакции окисления-восстановления, их роль в химическом анализе.

Кисотно-основные реакции. Протолитическая теория кислот и оснований. Равновесие в системе: кислота - сопряженное основание - растворитель. Константы кислотности, основности, автопротолиза. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя.

Реакции комплексообразования. Типы и свойства комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Количественная характеристика реакций комплексообразования: константа устойчивости. Ступенчатое комплексообразование. Использование комплексных соединений для разделения, концентрирования, маскирования, обнаружения, определения элементов.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические и аналитико-активные группы. Влияние строения молекулы на свойства реагента. Применение органических реагентов в анализе.

Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы и их потенциалы. Уравнение Нернста. Стандартный и реальный окислительно-восстановительные потенциалы. Направление окислительно-восстановительных реакций.

Реакции осаждения в аналитической химии. Константы равновесия реакций осаждения. Растворимость осадков. Факторы, влияющие на растворимость. Образование осадков. Кристаллические и аморфные осадки, условия осаждения. Причины загрязнения осадков: совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение. Виды соосаждения. Приемы, способствующие получению чистых осадков.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Основы экстракции как метода разделения и концентрирования. Константа распределения, коэффициент распределения. Константа экстракции. Фактор разделения. Условия экстракции неорганических и органических соединений. Практическое применение экстракции.

Методы разделения элементов, основанные на осаждении неорганическими и органическими реагентами. Использование соосаждения для концентрирования микрокомпонентов. Неорганические и органические коллекторы.

Хроматографические методы. Принципы и классификация. Хроматограммы и способы их получения. Основные теоретические положения и характеристики методов. Газовая хроматография. Требования к стационарным и подвижным фазам. Примеры практического применения. Жидкостная хроматография. Требования к стационарным и подвижным фазам. Ионная хроматография. Бумажная и тонкослойная хроматография. Принципы методов. Примеры практического применения.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Сущность. Осаждаемая и гравиметрическая формы. Примеры практического применения.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Способы установления конечной точки титрования.

Кисотно-основное титрование. Кривые титрования. Кисотно-основные индикаторы.

торы. Погрешности метода кислотно-основного титрования. Титрование смесей кислот и оснований. Титрование в неводных средах.

Комплексонометрическое титрование. Преимущества аминополикарбоновых кислот перед другими органическими титрантами. Металлохромные индикаторы, требования к ним. Способы титрования (прямой, обратный, вытеснительный, косвенный). Практическое применение

комплексонометрического титрования (определение ионов кальция, магния, железа).

Окислительно-восстановительное титрование. Факторы, влияющие на величину скачка потенциала, способы обнаружения конечной точки титрования. Перманганатометрическое, бихроматометрическое, иодометрическое титрование. Первичные и вторичные стандарты. Индикаторы. Примеры практического применения.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Принцип методов. Индикаторные реакции. Метрологические характеристики некаталитических и каталитических методов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Природа аналитического сигнала. Классификация методов. Электрохимическая ячейка. Индикаторные электроды и электроды сравнения.

Потенциометрия. Равновесный потенциал. Способы измерения потенциала. Прямая потенциометрия. Индикаторные электроды. Классификация ионоселективных электродов. Характеристики ионоселективных электродов: электродная функция, коэффициент селективности, время отклика. Способы определения коэффициента селективности. Способы прямых

потенциометрических измерений. Практическое применение ионометрии: определение pH, pF, pNO₃.

Потенциометрическое титрование. Общая характеристика метода. Способы нахождения конечной точки титрования. Индикаторные электроды в кислотно-основном, окислительно-восстановительном и осадительном титровании.

Кулонометрия. Законы Фарадея. Прямая кулонометрия. Условия потенциометрических измерений: достижение 100%-ного выхода по току; измерение количества электричества; определение конца электрохимической реакции.

Кулонометрическое титрование. Условия титрования: обеспечение 100%-ного выхода по току; измерение количества электричества; определение конца химической реакции.

Вольтамперометрия. Особенности электрохимической ячейки. Теоретические основы классической полярографии. Характеристики полярограммы. Потенциал полуволны. Диффузионный ток. Уравнение Ильковича. Практическое применение полярографии. Качественный анализ. Полярографический спектр. Количественный анализ. Возможности и ограничения метода.

Современные разновидности полярографии. Способы улучшения соотношения фарадеевский/емкостный ток. Возможности и ограничения осциллографической, импульсной и переменноточковой полярографии. Суть метода инверсионной вольтамперометрии.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Важнейшие характеристики спектральных линий (положение, интенсивность, ширина). Атомные и молекулярные спектры. Взаимосвязь основных характеристик спектральных линий с природой и количеством вещества (качественный и количественный анализ).

Атомно-эмиссионный метод. Источники возбуждения и атомизации. Физико-

химические процессы в плазме. Качественный и количественный анализ. Области применения, метрологические характеристики методов.

Атомно-абсорбционный метод. Основные принципы. Использование ламен для атомизации вещества. Физико-химические процессы в пламенах. Непламенные методы атомизации. Селективность и чувствительность метода. Примеры практического применения.

Спектрофотометрический метод. Основной закон поглощения электромагнитного излучения. Молярный коэффициент поглощения. Применение метода для определения концентрации веществ. Чувствительность и селективность метода. Выбор оптимальных условий проведения фотометрических реакций. Интервал определяемых оптических плотностей. Метод дифференциальной спектрофотометрии, его возможности и преимущества. Спектрофотометрические методы изучения равновесий в растворах. Определение констант кислотной диссоциации органических соединений.

Люминесцентный метод. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Закон Вавилова. Закон Стокса-Ломмеля. Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (правило Левшина). Тушение люминесценции. Классификация люминесценции. Чувствительность и селективность метода. Примеры практического применения.

Рентгеновские методы. Основные положения. Метрологические характеристики. Области применения.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Основные положения. Метрологические характеристики. Области применения.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии: в 2-х т.: учебник для студентов хим. направления и хим. специальностей вузов. Т.1 / [Т.А. Большова и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Академия, 2012, 2010, 2004, 2002, 2000, 1996. - 383,[1] с. - (Высшее профессиональное образование. Естественные науки). - Рекомендовано МО РФ. - ISBN 978-5-7695-5821-4 (т.1): 829-84.

2. Основы аналитической химии: в 2-х т.: учебник для студентов хим. направления и хим. специальностей вузов. Т.2 / [Н.В. Алов и др.]; под ред. Ю.А. Золотов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Академия, 2012, 2010. - 407,[9] с. - (Высшее профессиональное образование. Естественные науки). - Рекомендовано МО РФ. - ISBN 978-5-7695-5823-8 (т.2) : 833-69.

3. Основы аналитической химии: Практ. рук.: Учеб. пособие для вузов по хим.-технол., с.-х., мед., фармац. специальностям / Ю.А. Барбалат и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высшая школа, 2001. - 463 с.: ил.; 21 см. - ISBN 5-06-003833-5: 0-0.

4. Основы аналитической химии : задачи и вопросы: учеб. пособие / [В.И. Фадеева и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высшая школа, 2004, 2002. - 412 с. - ISBN 5-06-004029-1 : 0-0.

5. Золотов, Юрий Александрович. Аналитическая химия: проблемы и достижения / Золотов, Юрий Александрович; Рос. АН; Ин-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского; Ин-т общ. и неорг. химии им. Н.С. Курнакова. - М.: Наука, 1992. - 284,[3] с. - 13-13.

6. Основы аналитической химии: практическое руководство [Электронный ресурс]: рук. / Ю.А. Барбалат [и др.]. — Электрон. дан. — Москва: Издательство "Лаборатория знаний", 2017. — 465 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/97410>. — Загл. с экрана.

7. Спектральные методы анализа. Практическое руководство [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.И. Васильева [и др.]. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург: Лань, 2014. — 416 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/50168>. — Загл. с экрана.

8. Вершинин, В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента [Электронный ресурс]: учеб. пособие / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург: Лань, 2017. — 236 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/92623>. — Загл. с экрана.

9. Золотов, Ю.А. Введение в аналитическую химию [Электронный ресурс]: учеб. пособие — Электрон. дан. — Москва: Издательство "Лаборатория знаний", 2016. — 266 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/84079>. — Загл. с экрана.

10. Филимонов, В.Е. Атомно-абсорбционный анализ [Электронный ресурс]: учеб. пособие / В.Е. Филимонов. — Электрон. дан. — Йошкар-Ола: ПГТУ, 2017. — 96 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/101140>. — Загл. с экрана.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия: в 2-х т.: [Т.]1 / Кристиан, Гэри; пер. с англ. А.В. Гармаша, Н.В. Колычевой, Г.В. Прохоровой; вступ. ст. Ю.А. Золотова. - М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2009. - 623, [1] с. - (Лучший зарубежный учебник). - Библиогр. в конце гл. - ISBN 978-5-94774-390-6 (Т.1): 374-00.

2. Аналитическая химия: в 2-х т. [Т.]2 / Кристиан, Гэри; пер. с англ. А.В. Гармаша, Е.Э. Григорьевой, А.В. Иванова, Т.П. Мосоловой, Г.В. Прохоровой. - М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2009. - 504 с. - (Лучший зарубежный учебник). - Библиогр. в конце гл. - Предм. указ.: с. 483-497. - ISBN 978-5-94774-391-3 (Т.2): 373-00.

3. Харитонов, Юрий Яковлевич. Аналитическая химия. Аналитика: В 2-х кн.: Учеб. для вузов. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ / Харитонов, Юрий Яковлевич. - М.: Высшая школа, 2001. - 615 с. - ISBN 5-06-003835-1 : 0-0.

4. Аналитическая химия: учеб.-метод. пособие по дисциплине / [сост. С.А. Ахмедов, С.Д. Татаева]; Федерал. агентство по образованию, Дагест. гос. ун-т. - Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2008. - 101 с. - 62-00.

5. 500 тестов по аналитической химии: специальность 011000 - Химия / [авт.-сост.: С.Д. Татаева, С.А. Ахмедова, Х.А. Мирзаева]; Федерал. агентство по образованию, Дагест. гос. ун-т. - Махачкала: Изд-во ДГУ, 2009. - 66 с. - 41-00.

6. Электроаналитические методы: теория и практика / под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. - М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2006. - 326, [2] с. - (Методы в химии). - ISBN 5-94774-257-8: 253-00.

7. Аналитическая химия: учеб.-метод. комплекс по дисциплине: специальность 020200.65-Химия: квалификация(степень) выпускника-специалитет: форма обучения очная / [сост.: С.Д. Татаева, А.Ш. Рамазанов]; Минобрнауки России, Дагест. гос. ун-т. - Махачкала: Изд-во ДГУ, 2012. - 82 с. - 48-50.

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. <http://e.lanbook.com>
2. www.iprbookshop.ru
3. <http://biblioclub.ru/>

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

Направления подготовки **04.06.01 «Химические науки» (уровень подготовки кадров высшей квалификации)**

Направленность (профиль) **физическая химия**

Квалификация: **Исследователь. Преподаватель - исследователь**

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия представляет собой теоретический фундамент современной химии. В свою очередь, химия является важнейшей составной частью естествознания. Поэтому физико-химические теории химических процессов используют для решения самого широкого круга современных научных и технических проблем.

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно - Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса.

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы.

Соотношения Максвелла и их использование для вывода различных термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Свойства термодинамических потенциалов. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процессов.

Связь между калорическими и термодинамическими переменными. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Химический потенциал. Стандартный химический потенциал. Способы вычисления изменений химического потенциала. Химический потенциал идеального и неидеального газов. Метод летучести. Различные методы вычисления летучести из опытных данных.

РАСТВОРЫ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Термодинамические свойства газовых смесей. Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и закон Генри. Идеальные и неидеальные растворы. Химический потенциал компонента в растворе. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение по парциальным давлениям компонент. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент в жидких и твердых растворах. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Термодинамическая классификация растворов. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные, регулярные, растворы и их свойства. Парциальные молярные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Обобщенное уравнение Гиббса - Дюгема.

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Вывод условия фазового равновесия. Вывод условия мембранного равновесия. Правило фаз Гиббса и его вывод.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса и его применение к различным фазовым равновесиям. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Уравнение Шредера. Осмос как пример мембранного равновесия. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды фазовых диаграмм: p - x ($T=\text{const}$), T - x ($p=\text{const}$).

Термодинамический вывод законов Гиббса - Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

Диаграммы состояния (плавкости) двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Расслаивание в двухкомпонентных системах.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

ХИМИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Вывод условия химического равновесия. Химическая переменная. Изотерма Вант-Гоффа. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Химическое сродство. Закон действия масс. Стандартная энергия Гиббса химической реакции. Константа равновесия. Различные виды констант равновесия и связь между ними.

Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя.

Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары реакции и его термодинамический вывод. Использование различных приближений для теплосемкостей реагентов при расчетах химических равновесий при различных температурах. Приведенные термодинамические потенциалы. Современные методы расчета равновесных составов.

Третий закон термодинамики. Постулат Нернста. Постулат Планка. Расчеты абсолютной энтропии химических соединений.

Явления адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Структура поверхности и пористость адсорбента. Виды адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Определение адсорбции по Гиббсу. Адсорбция из растворов и газовой фазы. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и условия применимости. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия.

Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра - Эммета - Теллера (БЭТ). Вывод уравнения БЭТ. Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов.

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Механическое описание молекулярной системы. Фазовые G - и пространства. Функция распределения Максвелла - Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

Статистические средние значения макроскопических величин. Метод ячеек Больцмана. Ансамбли Гиббса. Основные постулаты статистической термодинамики. Плотность вероятности (функция распределения) и ее свойства. Микроканонический ансамбль. Канонический ансамбль.

Функция распределения в каноническом ансамбле. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций - внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, теплоемкости и химического потенциала.

Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением. Формула Закура - Тетроде.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением. Орто- и параводород и их термодинамические свойства. Внутреннее вращение и заторможенное вращение.

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. Электронные суммы по состояниям. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл для реального газа. Метод Урселла-Майера. Статистическое рассмотрение вириального уравнения.

Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая.

Точечные дефекты кристаллических решеток. Вакансии. Междоузельные частицы. Равновесные и неравновесные дефекты решеток. Метод наибольшего слагаемого при вычислении суммы по состояниям для кристаллов с различными видами точечных дефектов. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

ЭЛЕМЕНТЫ ЛИНЕЙНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Описание необратимых процессов в термодинамике. Потoki. Силы. Феноменологические законы для скоростей процессов. Производство энтропии. Линейные законы. Связь между сродством и скоростью химической реакции. Перекрестные явления. Принцип Кюри, соотношения Онзагера. Стационарные состояния системы и теорема Пригожина.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах химических реакций. Несоответствие механизмов реакций и их стехиометрических уравнений. Механизм разложения N_2O , N_2O_5 , синтеза HBr и HI .

Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Порядок реакции. Кинетические кривые. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции на примере реакции образования HBr . Молекулярность элементарных реакций. Прямая и обратная задачи химической кинетики.

Необратимые реакции нулевого, первого и второго порядков. Автокатализ. Необратимые реакции порядка n . Определение констант скорости из опытных данных. Методы

определения порядка реакции и вида кинетического уравнения. Время полупревращения и среднее время жизни.

Сложные реакции. Принцип независимости протекания элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Принцип квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Квазиравновесие. Уравнение Михаэлиса - Ментэн. Определение кинетических постоянных этого уравнения из опытных данных. Кинетика каталитических реакций с конкурентным ингибированием.

Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций. Применение метода стационарности для составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций на примере темнового образования НВГ.

Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере реакции окисления водорода. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Применение метода квазистационарных концентраций для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения

Реакции в потоке. Реакторы идеального вытеснения и идеального смешения. Определение кинетических постоянных для различных реакций первого порядка в реакторах идеального смешения и вытеснения.

Колебательные реакции. Схема Лоттк-Вольтерра. Фазовый портрет. Устойчивость стационарного состояния. Точки бифуркации. Реакция Белоусова - Жаботинского.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Опытная энергия активации.

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов водорода. Путь реакции. Переходное состояние. Понятие о современных методах расчета ППЭ.

Метод переходного состояния (активированного комплекса). Свойства активированного комплекса. Статистический расчет константы скорости. Основные допущения теории активированного комплекса и область его применимости. Трансмиссионный коэффициент.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Соотношения между опытной и истинной энергией активации.

Теория соударений в химической кинетике. Ее приближенная и более строгая формулировка. Формула Траутца - Льюиса. Стерический множитель.

Мономолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Область применимости полученных соотношений. Объяснение "повышенных" и "заниженных" значений предэкспоненциального множителя. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана и ее сопоставление с опытными данными. Причины неточности схемы Линдемана. Поправки Гиншельвуда и Касселя. Понятие о теории РРКМ.

Бимолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к бимолекулярным реакциям различного типа. Теория соударений в применении к бимолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории соударений и теории активированного комплекса. Оценка стерического множителя теории активных соударений.

Тримолекулярные реакции. Применение теории активированного комплекса для описания тримолекулярных реакций с участием окиси азота. Теория соударений в применении к тримолекулярным реакциям. Сопоставление результатов обеих теорий.

Реакции в растворах. "Клеточный эффект". Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Уравнение Смолуховского.

Фотохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Принцип Франка-Кондона. Фотохимические активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Закон Ламберта-Бера. Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций. Схема Штерна-Фолмера.

КАТАЛИЗ

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Суперкислоты. Твердые кислоты как катализаторы. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Уравнение Семенова в кинетике радикальных реакций. Специфический и общий основной катализ.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое. Неоднородность поверхности катализаторов. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка. Фактор Тиле и диффузионное торможение. Энергия активации каталитической реакции в кинетической и внутренней диффузионной области.

Металлы как катализаторы. Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического и энергетического соответствия. Область применения теории мультиплетов. Нанесенные катализаторы. Теория активных ансамблей Кобозева.

РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Развитие представлений о строении растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Аррениус, И.А. Каблуков). Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая - Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая - Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Потоки диффузии и миграции. Формула Нернста - Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Физические основы теории Дебая - Гюккеля - Онзагера; электрофорети-

ческий и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая - Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.

ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта.

Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС.

СТРОЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА

Двойной электрический слой и его роль в кинетике электродных процессов. Электрокапиллярные явления; основное уравнение электрокапиллярности; уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя. Модельные представления о структуре двойного слоя. Теория Гуи - Чапмена - Грэма; сходство и различия этой теории с теорией ионной атмосферы Дебая - Гюккеля.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Стадии электродного процесса. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и общий подход к решению ее задач. Зависимость тока от потенциала в условиях медленной стационарной диффузии к плоскому электроду. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя на примере электровосстановления ионов гидроксония и пероксидисульфата на ртутном электроде. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда. Сопряженные реакции в электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока; их виды и основные характеристики. Авторы программы:

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики: - М.: Академия, 2003. - 462 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. Учебн. пособие. М. : Химия: КолосС, 2006. 670 с.
3. Афанасьев Б.Н. Акулова Ю.П. Физическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова - Электрон. текстовые данные. - 2017. <https://e.lanbook.com/reader/book/4312/#20>

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Горшков В. И. Основы физической химии: М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2006. - 407 с.
2. Ипполитов, Е. Г. Физическая химия - М.: Academia, 2005. – 447 с.
3. Практикум по физической химии: Термодинамика : учеб. пособие для студентов вузов, обуч. по направлению и специальности "Химия" / [Е.П. Агеев и др.]; под ред.: Е.П. Агеева, В.В. Лунина. - М. : Академия, 2010. – 218.
4. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М.: Академия. 2005. 234 с.
5. Мухачева В.Д. Химическая кинетика и электрохимия [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.Д. Мухачева, В.А. Полуэктова. - Электрон. текстовые данные. - Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2015. - 291 с. - 2227-8397. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66688.html>

6. Брянский Б.Я. Лекции по химической термодинамике [Электронный ресурс]: учебное пособие / Б.Я. Брянский. - Электрон. текстовые данные. - Саратов: Вузовское образование, 2017. - 118 с. - 978-5-4487-0036-1. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66634.html>
7. Брянский Б.Я. Лекции по химической кинетике [Электронный ресурс]: учебное пособие / Б.Я. Брянский. - Электрон. текстовые данные. - Саратов: Вузовское образование, 2017. - 101 с. - 978-5-4487-0040-8. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66633.html>
8. Брянский Б.Я. Лекции по электрохимии [Электронный ресурс]: учебное пособие для классического университета / Б.Я. Брянский. - Электрон. текстовые данные. - Саратов: Вузовское образование, 2017. - 122 с. - 978-5-4487-0043-9. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66635.html>

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. <http://e.lanbook.com>
2. www.iprbookshop.ru
3. <http://biblioclub.ru/>

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

Направления подготовки **04.06.01 «Химические науки» (уровень подготовки кадров высшей квалификации)**

Направленность (профиль) **органическая химия**

Квалификация: **Исследователь. Преподаватель - исследователь**

ВВЕДЕНИЕ

Предмет органической химии и основные этапы ее развития. Способы изображения молекул органических соединений, структурные и электронные формулы (Г.Льюис). Типы углеродного скелета, ациклические, циклические и гетероциклические соединения. Изомерия и ее виды. Гомология. Основные функциональные группы. Классификация органических соединений.

ОСНОВЫ НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Заместительная номенклатура, ИЮПАК. Понятия родоначальной структуры, характеристических групп. Названия нефункциональных заместителей, функциональных групп, предельных, непредельных, ароматических радикалов. Старшинство функциональных групп. Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор и нумерация главной цепи, правило наименьших локантов. Названия основных классов органических соединений, сложных поли- и гетерофункциональных соединений.

Основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров), электронной теории, основные принципы квантовой органической химии. Валентность атомов. Типы гибридизации атома углерода в органических соединениях, теория взаимного отталкивания электронных орбиталей. σ - и π -Связи атомов углерода, физические характеристики связей: длина, валентные углы, энергия, полярность, поляризуемость, дипольный момент, потенциал ионизации. Гомолитический и гетеролитический разрыв связи.

ОСНОВЫ СТЕРЕОХИМИИ

Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы.

АЛКАНЫ

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот, восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, протолиз реактивов Гриньяра). Природа С-С и С-Н связей в алканах. Конформации этана, пропана, бутана и высших алканов. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Химические свойства: реакции галогенирования (хлорирование, бромирование, иодирование, фторирование). Энергетика цепных свободнорадикальных реакций галогенирования. Нитрование (М.И. Коновалов), сульфохлорирование и окисление. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов.

АЛКЕНЫ

Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*- и *Z*-, *E*-номенклатура). Природа двойной связи. Молекулярные π -орбитали этилена. Методы синтеза: элиминирование галогеноводорода из алкилгалогенидов, воды из спиртов, дегалогенирование *вици*-дигалогеналканов. Реакция Гофмана, Виттига, стереоселективное восстановление алкинов.

Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, π - и σ -комплексы, ониевые ионы. Стере- и региоселективность. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты. Галогенирование: механизм, стереохимия.

АЛКИНЫ

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природа тройной связи. Методы синтеза алкинов с помощью реакций отщепления, алкилирования терминальных ацетиленов. Получение ацетилена пиролизом метана.

Химические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация алкинов (М.Г. Кучеров), присоединение карбоновых кислот.

АЛКАДИЕНЫ

Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура. Методы синтеза 1,3-диенов.

Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов.

Химические свойства 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов.

АРЕНЫ

Концепция ароматичности. Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола.

Получение ароматических углеводородов в промышленности — каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца — Фиттига и другие реакции.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, кинетический изотопный эффект в реакциях электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Представление о π - и σ -комплексах. Структура переходного состояния. Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного заме-

щения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

Нитрование. Галогенирование. Сульфирование. Алкилирование аренов по Фриделю — Крафтсу. Ацилирование аренов по Фриделю — Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману — Коху и другие родственные реакции.

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изомерия, номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого, хлорметилирование аренов.

ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одноатомные спирты. Двухатомные спирты. Фенолы. Методы получения, свойства, применение.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Изомерия и номенклатура. Методы получения альдегидов и кетонов из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, гидратация по Кучерову), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование ароматических соединений. Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс) и высших альдегидов (гидроформилирование).

Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Влияние природы и строения радикала на карбонильную активность.

Химические свойства. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Кислотность и основность карбонильных соединений.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе металлоорганических соединений; синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение муравьиной кислоты и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация. Кислотность, ее зависимость от индуктивных эффектов заместителей, от характера и положения заместителей в алкильной цепи и бензольном ядре.

Галогенангидриды. Ангидриды. Сложные эфиры.. Амиды Нитрилы. Двухосновные кислоты. Методы получения, свойства, применение.

АМИНЫ

Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Методы получения: алкилирование.

Строение аминов, химические свойства. Амины как основания. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой. Окисление и галогенирование аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов, защита аминогруппы.

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов.

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования ароматических соединений солями арендиазония (Гомберг).

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условие сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Классификация гетероциклов, номенклатура.

Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин и изохинолин. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами.

АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот. Изoeлектрическая точка. Синтезы α -аминокислот и разделение рацемических форм.

Свойства аминокислот: по аминогруппе, карбоксилу, окисление аминокислот.

УГЛЕВОДЫ

Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моносахаридов. Альдозы (альдотреозы, альдогексозы) и кетозы. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз - глюкопиранозы и глюкофуранозы. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы.

Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды - целлюлоза и крахмал.

Нуклеиновые кислоты. Нуклеиновые основания, нуклеозиды и нуклеотиды. Первичная структура ДНК и РНК. Нуклеотидный состав ДНК и РНК. Вторичная структура ДНК. Биологическая функция ДНК. Виды и ее роль в синтезе белка.

РЕКОМЕНДОВАНАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов, В. Г. Органическая химия . М. : Academia, 2005. - 620,[1] с. : ил. ; 22 см. - (Высшее профессиональное образование. Педагогические специальности). - Библиогр.: с. 603-604. - Алф. указ.: с. 605-617. - Допущено УМО. - ISBN 5-7695-2149-X : 249-04.
2. Травень, В. Ф. Органическая химия : учеб. для вузов: Т.1 / Травень, Валерий Фёдорович. - М. : Академкнига, 2006. - 727 с. : ил. ; 25 см. - Библиогр.: с. 705-708. - Предм. указ.: с. 709-727. - Допущено МО РФ. - ISBN 5-94628-068-6 : 240-50 .
3. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии : учеб. пособие для вузов / Березин, Борис Дмитриевич ; Д.Б.Березин. - М.: Высшая школа, 2001, 1999. - 768 с. - ISBN 5-06-003630-8 : 49-00.
4. Оганесян, Э.Т. Органическая химия : учебник / Э. Т. Оганесян. - М. : Академия, 2017. - 1164-52.

5. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции : [учеб. пособие] / Боровлев, Иван Васильевич. - М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2010. - 358,[1] с. - Допущено МО РФ. - ISBN 978-5-94774-755-3 : 253-00.
6. Ерохин, Ю. М. Тесты по химии : учеб. пособие / Ерохин, Юрий Михайлович. - М. : Проспект: [Велби], 2009. - 83,[2] с. - ISBN 978-5-482-01334-2 : 60-00.
7. Шабаров, Ю.С. Органическая химия [Электронный ресурс] : учеб. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2011. — 848 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4037>.
8. Березин, Д.Б. Базовый курс органической химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Д.Б. Березин, О.В. Шухто, С.А. Сырбу. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2011. — 168 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4523>.
10. Хаханина, Т.И. Органическая химия : учеб. пособ. / Т. И. Хаханина, Н. Г. Осипенкова. - М. : Юрайт; Высшее образование, 2009. - Допущено УМО. - 298-98.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Илиел, Э. Основы органической стереохимии / Илиел, Эрнест, С. Вайлен ; пер. с англ. З.А.Бредихиной; под ред. А.А.Бредихина. - М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2007. - 703,[1] с. - (Химия). - Библиогр. в тексте. - Предм. указ.: с. 657-696. - ISBN 978-5-94774-370-8 : 569-00.
2. Смит, В. А. Основы современного органического синтеза: учеб. пособие / Смит, Вильям Артурович, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2009. - 750,[2] с. - (Химия). - Библиогр. в тексте. - Допущено УМО по клас. учеб. образованию. - ISBN 978-5-94774-941-0 : 506-00.
3. Практикум по органической химии: учеб. пособие для студентов вузов, обуч. по специальности ВПО 020101.65 "Химия" / [В.И.Теренин и др.]; под ред. Н.С.Зефирова. - М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2010. - 568 с. - (Учебник для высшей школы). - Допущено УМО. - ISBN 978-5-94774-942-7 : 345-00.
4. Задачи по органической химии с решениями / А. Л. Курц. - 2-е изд., испр. - М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2009. - 263, [2] с. - Допущено Советом по химии УМО по классич. университет. образованию. - ISBN 978-5-94774-399-9 : 140-00.
5. Кувшинова, Е.М. Органическая химия. Карбонилпроизводные углеводородов [Электронный ресурс]: учеб. пособие — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2011. — 80 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4530>.
6. Органическая химия. Реакции нуклеофильного замещения [Электронный ресурс]: учеб. пособие / О.А. Петров [и др.]. — Электрон. дан. — Иваново: ИГХТУ, 2010. — 56 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4520>.
- 7.

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. <http://e.lanbook.com>
2. www.iprbookshop.ru
3. <http://biblioclub.ru/>

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

Направления подготовки **04.06.01 «Химические науки» (уровень подготовки кадров высшей квалификации)**

Направленность (профиль) **электрохимия**

Квалификация: **Исследователь. Преподаватель - исследователь**

ВВЕДЕНИЕ

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: теория электролитов, основы термодинамики гетерогенных электрохимических систем, теория двойного электрического слоя и явлений адсорбции на межфазных границах, кинетика электродных процессов, прикладная электрохимия.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Предмет и структура современной электрохимии. Место электрохимии среди других наук. Основные исторические этапы развития электрохимии. Области применения электрохимии и перспективы ее дальнейшего развития.

РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ 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 активности ионов и методы их определения. Равновесия в растворах электролитов. Методы определения констант равновесия. Теория кислот и оснований. Виды ион-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. Корреляционные подходы к сравнению свойств растворителей. Спектроскопические методы исследования растворов электролитов. Состояние ионов в растворе.

Неравновесные явления в растворах электролитов: диффузия, миграция и ионные реакции. Уравнения Нернста-Эйнштейна и Нернста-Планка. Диффузионный потенциал. Понятие удельной и эквивалентной электропроводности. Закон Кольрауша. Числа переноса и методы их определения. Подвижности отдельных ионов, их определение и зависимость от ионного радиуса, концентрации электролита и от температуры раствора. Аномальная подвижность. Влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах. Интерпретация явлений электропроводности с точки зрения теории Дебая-Хюккеля (электрофоретический и релаксационный эффекты; уравнение Онзагера; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена). Представление о структуре и электропроводности неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Полимерные электролиты. Растворы, содержащие сольватированные электроны.

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

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 Вольта. Понятие электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Концепция электронного равновесия на границе электрод-раствор. Взаимные превращения химической и электрической энергии в электрохимической системе. Термодинамика гальванического элемента; уравнение Гиббса-Гельмгольца. Методы определения коэффициентов активно-

сти, констант равновесия ионных реакций и чисел переноса на основе измерений электродвижущих сил. Электрохимическое равновесие на границе двух несмешивающихся жидкостей, на мембранах и ион-селективных электродах. Принцип работы стеклянного электрода. Электрохимические сенсоры.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЯВЛЕНИЯ АДСОРБЦИИ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Механизм образования и принципы экспериментальных методов изучения двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления на жидких и твердых электродах. Поверхностный избыток, адсорбционное уравнение Гиббса. Вывод и проверка общего уравнения электрокапиллярности. Зависимость пограничного натяжения от потенциала, состава раствора, температуры и природы металла. Понятие о полном и свободном заряде электрода. Потенциалы нулевого свободного и нулевого полного заряда; методы их определения. Термодинамическая теория поверхностных явлений на металлах, адсорбирующих водород и кислород. Проблемы Вольты и абсолютного скачка потенциала. Импеданс электрода и эквивалентные электрохимические схемы. Емкость двойного электрического слоя; ее зависимость от потенциала электрода, состава раствора и его концентрации. Роль металлической обкладки в строении двойного электрического слоя. Методы изучения двойного слоя на металлах группы платины: адсорбционный метод, методы кривых заряжения, вольтамперометрии, изоэлектрических сдвигов потенциала, радиоактивных индикаторов. Оптические и рентгеновские методы изучения границы раздела электрод-раствор. Физические методы *in situ*. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия и другие зондовые методы. Сканирующая электрохимическая микроскопия. Двойной слой на границе раствор-воздух. Модельные теории двойного слоя. Вывод уравнений для заряда электрода в теориях Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма. Явление частичного переноса заряда при адсорбции ионов. Гидрофильность поверхности. Методы изучения и теория обратимой адсорбции органических соединений на электродах. Двумерные фазовые слои и фазовые переходы в поверхностных слоях. Методы изучения и характерные особенности адсорбции органических веществ на металлах платиновой группы.

Строение двойного слоя на оксидных и полупроводниковых электродах. Двойной электрический слой на границе электрод/расплав и электрод/твердый электролит.

Кристаллографическая структура поверхности и ее роль в строении двойного электрического слоя. Понятие о фрактальных поверхностях. Методы определения величины истинной поверхности электродов.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Общая характеристика электродных процессов и понятие лимитирующей стадии. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Стационарная диффузия при разряде ионов на одноименном металле, на ртути и на амальгаме и роль явлений миграции в этих процессах. Теория конвективной диффузии. Вращающийся дисковый электрод и его использование для изучения электрохимической кинетики. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. Нестационарная диффузия к плоскому и сферическому электродам при постоянном потенциале. Теория полярографического метода. Полярографические максимумы и их теоретическая интерпретация. Вольтамперометрия. Осциллографическая полярография. Диффузионный импеданс. Различные виды полярографии на переменном токе. Хронопотенциометрия. Основные принципы и блок-схемы релаксационных методов изучения электрохимической кинетики (импульсный потенциостатический метод, импульсный и двухимпульсный гальваностатические методы, кулоностатический метод, методы фарадеевского импеданса и фарадеевского выпрямления). Электрохимическая импедансная спектроскопия. Тонкослойные методы. Ультрамикроэлектроды. Метод кварцевого микровзвешивания. Представления о работе пористого электрода, суспензионных и флюидизированных электродов.

Основные положения теории замедленного разряда. Ток обмена. Зависимость скорости реакции от температуры. Идеальная и реальная энергии активации. Влияние структуры двойного электрического слоя и природы электрода на скорость стадии разряда. Процессы электровосстановления ионов гидроксония и анионов на электродах с высоким перенапряжением выделения водорода. Роль работы выхода электрона в кинетике электродных процессов. Фотоэмиссия электронов из металла в раствор. Электрохимическая генерация сольватированных электронов. Особенности электрохимической кинетики на полупроводниковых электродах. Теория и методы изучения электрохимических процессов, включающих гомогенные или гетерогенные химические стадии.

Кинетические и каталитические токи. Влияние комплексообразования на кинетику электродных реакций.

Стадийный перенос электронов в электрохимических реакциях. Механизм реакции выделения водорода и электровосстановления кислорода на различных электродах. Роль адсорбции поверхностно-активных веществ в электрохимической кинетике. Кинетика электрохимических реакций с участием органических веществ. Общие методы установления механизма сложной электрохимической реакции. Методы определения природы интермедиатов электродных процессов. Кинетика разложения амальгам и ее связь с перенапряжением водорода на ртути в кислых и щелочных растворах.

Электрокатализ. Сорбция и адсорбция водорода электродными материалами. Важнейшие типы электродных материалов.

Термодинамика и кинетика электрохимической нуклеации. Механизм реакций, протекающих с образованием новой фазы. Методы изучения начальных стадий электрокристаллизации. Перенапряжение при образовании двумерных и трехмерных зародышей. Теория поверхностной диффузии адатомов. Электроосаждение металлов.

Электрохимическая теория коррозии металлов. Сопряженные реакции в процессе растворения металлов. Стационарные потенциалы. Пассивация металлов и полупроводников. Механизмы роста оксидных пленок. Типы локальной коррозии. Методы защиты металлов от коррозии и методы коррозионного контроля.

Теоретические представления об элементарном акте переноса электрона в гомогенных и гетерогенных редокс-процессах. Типы гомогенных ионных реакций. Методы изучения ионных реакций в растворах электролитов. Сходство и различие гомогенных и электродных реакций переноса электрона. Соотношение Бренстеда. Экспериментальные подходы к проверке этой теории. Обычный, безбарьерный и безактивационный разряд. Физический смысл коэффициента переноса в рамках современной квантово-механической теории элементарного акта электродных реакций. Квантово-химические подходы к расчету скоростей реакций переноса электрона.

Электрохимические преобразователи информации и электрохимические электронные устройства. Электрохромные устройства.

Электрохимические технологии для микроэлектроники. Наноэлектрохимия и нанотехнология.

Экологические аспекты электрохимических технологий. Электрохимические методы очистки воды.

РЕКОМЕНДОВАНАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 672 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/58166>.
2. Березина, С.Л. Основы электрохимии: учеб. Пособие [Электронный ресурс]: учеб. пособие / С.Л. Березина, Н.Н. Дзуличанская, Г.Н. Фадеев. — Электрон. дан. — Москва:

МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. — 72 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/58561>.

3. Байрамов, Вадим Михайлович. Основы электрохимии: учеб. для вузов / Байрамов, Вадим Михайлович ; под ред. В.В. Лунина. - М.: Академия, 2005. - 237 с. - (Высшее профессиональное образование. Естественные науки). - Допущено Советом УМО. - ISBN 5-7695-1985-1: 209-00.
4. Дамаскин, Борис Борисович. Электрохимия: [учебник] / Дамаскин, Борис Борисович, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. - 2-е изд., испр. и перераб. - М.: Химия: КолосС, 2006. - 670 с. : ил. - (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). - Допущено МО РФ. - ISBN 5-98109-011-1 (Химия): 453-97.
5. Дамаскин, Борис Борисович. Электрохимия: [учеб. пособие для вузов по спец. "Химия"] / Дамаскин, Борис Борисович, О. А. Петрий. - М. : Высш. шк., 1987. - 295 с. : ил. ; 22 см. - Библиогр.: с. 287-288. - Предм. указ.: с. 289-293. - 1-10.
6. Органическая электрохимия: руководство к лаб.-практ. занятиям для студентов хим. фак. / [сост. Ш.Ш. Хидиров]; Федерал. агентство по образованию, Дагест. гос. ун-т. - Махачкала : ИПЦ ДГУ, 2008. - 42 с. - 26-00.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1

1. Структура равновесных и электропроводность неравновесных расплавов солей: учеб. пособие / Шабанов, Осман Мехтиевич; Минобрнауки России, Дагест. гос. ун-т. Махачкала : Изд-во ДГУ, 2012. - 106-90.
2. Вопросы электрохимии в курсе общей химии: учеб.-метод. пособие для студентов 1 курса хим. фак. / [сост.: У.Г. Магомедбеков и др.]; Минобрнауки России, Дагест. гос. ун-т. - Махачкала: Изд-во ДГУ, 2013. - 50,[1] с. - 36-50.
3. Балмасов, А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии [Электронный ресурс] : учеб. пособие — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2008. — 84 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4481>.
4. Войцеховский, Богдан Вячеславович. Каталитический крекинг: Катализаторы, химия, кинетика / Войцеховский, Богдан Вячеславович, Корма, Авелино; Перевод с англ. О.Ю. Песина; Под ред. Н.С. Печуро. - М.: Химия, 1990. - 150,[1] с.: ил.; 22 см. - Библиогр.: с. 137-151. - ISBN 5-7245-0356-5 : 2-20.

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. <http://e.lanbook.com>
2. www.iprbookshop.ru
3. <http://biblioclub.ru/>