

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
для поступающих на основную образовательную программу подготовки научно-
педагогических кадров аспирантуры «Химия» (шифр МК.3010.2017)
по направлению 04.06.01 Химические науки

по предмету «Химия»

РАЗДЕЛ I.

БЛОК 1.

Периодический закон Д.И.Менделеева и строение атома.

Основные представления о строении атома. Волновая функция и уравнение Шредингера. Квантовые числа, радиальное и угловое распределение электронной плотности. Атомные орбитали (s-, p-, d- и f-АО), их энергии и граничные поверхности. Распределение электронов по АО. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Атомные термы, правило Хунда. Современная формулировка периодического закона, структура Периодической Системы. Периоды и группы.

Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности.

Периодичности в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений - оксидов, гидроксидов, гидридов, галогенидов, сульфидов, карбидов, нитридов и боридов.

Химическая связь и строение молекул.

Понятие о природе химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химической связи.

Основные положения метода валентных связей (МВС). Гибридизация орбиталей. Влияние неподеленных электронных пар на строение молекул, модель Гиллеспи.

Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Энергетические диаграммы МО гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул. Энергия ионизации, магнитные и оптические свойства молекул.

Ионная связь. Ионная модель строения кристаллов. Ионный радиус. Энергия ионной решетки.

Комплексные (координационные) соединения.

Основные понятия координационной теории. Номенклатура комплексных соединений. Изомерия комплексных соединений.

Образование координационных соединений в рамках ионной модели и представлений Льюиса. Теория мягких и жестких кислот и оснований Пирсона. Устойчивость комплексов в растворах и основные факторы, ее определяющие. Константы устойчивости комплексов. Лабильность и инертность. Энтропийный вклад в энергетическую устойчивость комплексов, сольватный эффект, хелатный эффект, правила циклов Л.А.Чугаева.

Природа химической связи в комплексных соединениях. Основные положения теории кристаллического поля (ТКП). Расщепление d- орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом поле. Энергия расщепления, энергия спаривания и энергия стабилизации кристаллическим полем. Спектрохимический ряд лигандов. Понятие о теории Яна-Теллера.

Энергетическая диаграмма МО комплексных соединений. σ - и π -донорные и акцепторные

лиганды. Использование ТКП и ММО для объяснения оптических и магнитных свойств комплексных соединений.

Карбонилы, металлокарбены, металлоцены, фуллериды. Комплексы с макроциклическими лигандами. Полиядерные комплексы. Изо- и гетерополисоединения. Кластеры на основе переходных и непереходных элементов. Кратные связи металл-металл, понятие о δ -связи.

Механизмы реакций комплексных соединений. Реакции замещения, отщепления и присоединения лиганда, окислительно-восстановительные реакции. Взаимное влияние лигандов в координационной сфере. Транс-влияние И.И. Черняева, цис- эффект А.А. Гринберга. Внутрисферные реакции лигандов.

БЛОК 2.

Химия s-элементов.

Положение s-элементов в Периодической системе, особенности электронной конфигурации. Характерные степени окисления.

Водород. Особое положение водорода в Периодической системе. Изотопы водорода. Методы получения водорода. Физико-химические свойства водорода. Гидриды и их классификация. Окислительно-восстановительные свойства водорода. Вода – строение молекулы и структура жидкого и кристаллического состояния. Пероксид водорода, его получение, строение и окислительно-восстановительные свойства.

Элементы группы IA. Общая характеристика группы.* Основные классы химических соединений – получение и свойства. Нерастворимые соли. Особенности химии лития. Применение щелочных металлов и их соединений.

Элементы группы IIА. Общая характеристика группы.* Основные классы химических соединений – получение и свойства. Особенности комплексообразования s-металлов. Особенности химии бериллия, магния и радия. Сходство химии бериллия и лития. Применение бериллия, щелочноземельных металлов и их соединений.

Химия p-элементов.

Положение p-элементов в Периодической системе. Особенности электронной конфигурации. Характерные степени окисления. Металлы, неметаллы, металлоиды среди p-элементов. Закономерности в изменении свойств во 2 и 3 периодах.

Элементы группы IIIA. Общая характеристика группы.* Особенности химии бора. Бороводороды, комплексные гидробораты, кластерные соединения бора, боразол, нитрид бора: особенности их строения и свойств.

Оксид алюминия. Алюминаты и гидроксоалюминаты. Галогениды алюминия. Комплексные соединения алюминия. Сплавы алюминия. Алюмотермия. Амфотерность оксидов галлия, индия и таллия. Особенности химии Tl(I). Применение бора, алюминия, галлия, индия и таллия и их соединений.

Элементы группы IVA. Общая характеристика группы.* Особенности химии аллотропных модификаций углерода. Карбиды металлов. Синильная кислота, цианиды, дициан. Роданостоводородная кислота и роданиды. Сероуглерод. Фреоны и их применение. Оксиды углерода. Карбонилы. Карбонаты.

Оксиды кремния, германия, олова и свинца. Кварц и его полиморфные модификации. Кремниевая кислота и силикаты. Галогениды. Кремнефтористоводородная кислота. Карбид кремния. Комплексные соединения олова и свинца. Применение простых веществ и соединений элементов группы IVA. Понятие о полупроводниках. Свинцовый аккумулятор.

Элементы группы VA. Общая характеристика группы.* Закономерности образования и прочность простых и кратных связей в группе. Особенности химии азота. Проблема

связывания молекулярного азота. Особенности аллотропных модификаций фосфора. Гидриды элементов группы VA: получение, строение молекул, свойства. Галогениды элементов группы VA, получение и гидролиз. Кислородные соединения азота. Азотная, азотистая кислоты и их соли: получение, свойства и окислительно-восстановительная способность. Кислородные соединения фосфора: оксиды, кислоты и их соли. Сравнение свойств кислот фосфора в разных степенях окисления. Полифосфаты. Оксиды мышьяка, сурьмы и висмута, кислородосодержащие кислоты мышьяка и сурьмы и их соли. Сравнение силы кислот в группе. Применение простых веществ и соединений элементов VA группы. Удобрения. Элементы группы VIA. Общая характеристика группы.* Особенности химии кислорода. Озон и озониды. Аллотропные модификации серы и их строение. Классификация оксидов. Простые и сложные оксиды, нестехиометрия оксидов. Гидроксиды и кислоты. Пероксиды, супероксиды. Сероводород и сульфиды. Полисульфиды. Сульфаны. Оксиды серы, кислоты и их соли. Политионовые кислоты и политионаты. Кислородные соединения селена и теллура. Сравнение силы, устойчивости и окислительно-восстановительных свойств кислородных кислот в группе. Галогениды серы, селена и теллура. Применение простых веществ и соединений элементов VIA группы. Элементы группы VIIA. Общая характеристика группы.* Особенности химии фтора и астата. Окислительные свойства галогенов. Взаимодействие галогенов с водой. Галогеноводороды. Получение, свойства. Закономерность изменения свойств галогеноводородных кислот в группе. Классификация галогенидов. Межгалогенные соединения: строение и свойства. Кислородные соединения галогенов. Особенности оксидов хлора. Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли. Сопоставление силы, устойчивости и окислительно-восстановительных свойств кислот кислородных кислот галогенов. Применение галогенов и их соединений. Элементы группы VIIIA. Общая характеристика группы.* Соединения благородных газов и природа химической связи в них. Гидраты благородных газов. Фториды и кислородные соединения благородных газов. Применение благородных газов.

Химия d-элементов.

Положение d-элементов в Периодической системе. Электронное строение и основные степени окисления. Способность d-элементов к комплексообразованию. Закономерности изменения свойств d-металлов в 4, 5 и 6 периодах. Природа d-сжатия и ее следствия. Элементы группы IIIB. Общая характеристика группы.* Оксиды, гидроксиды и фториды металлов IIIB группы – получение и свойства. Комплексные соединения. Сопоставление химии элементов IIIA и IIIB групп. Применение металлов и их соединений. Элементы группы IVB. Общая характеристика группы.* Оксиды и гидроксиды титана и циркония. Титанаты и цирконаты. Соли титанила и цирконила. Галогениды. Способность к комплексообразованию. Закономерности в стабильности различных степеней окисления. Влияние лантаноидного сжатия на свойства гафния. Сопоставление металлов IVA и IVB групп. Применение титана и циркония и их соединений. Элементы группы VB. Общая характеристика группы.* Оксиды и галогениды. Ванадаты, ниобаты и танталаты. Способность к комплексообразованию и образованию кластеров. Закономерности в стабильности различных степеней окисления. Применение ванадия, ниобия и тантала и их соединений. Элементы группы VIB. Общая характеристика группы.* Оксиды, галогениды и сульфиды. Сравнение свойств хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот и их солей. Особенности комплексообразования. Кластеры. Поликислоты и их соли. Пероксиды.

Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома, закономерности в стабильности различных степеней окисления. Сопоставление химии элементов VIA и VIIБ групп. Применение хрома, молибдена и вольфрама и их соединений.

Элементы группы VIIБ. Общая характеристика группы.* Кислородные соединения марганца, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, диаграмма Фроста для соединений марганца. Стабильность соединений марганца в различных степенях окисления. Особенности химии технеция и рения. Рениевая кислота и перренаты. Сопоставление химии элементов VIIА и VIIБ групп. Применение марганца и рения.

Элементы группы VIIIБ. Общая характеристика группы* Обоснование разделения элементов на семейства железа и платиновые металлы.

Семейство железа: получение и физико-химические свойства железа, кобальта и никеля. Оксиды и гидроксиды, галогениды и сульфиды Соединения железа, кобальта и никеля в высших степенях окисления. Применение железа, кобальта и никеля.

Платиновые металлы: Основные классы комплексных соединений платиновых металлов. Оксиды и галогениды платиновых соединений. Применение платиновых металлов.

Элементы группы IB. Общая характеристика группы.* Оксиды, гидроксиды и галогениды. Изменение в устойчивости степеней окисления элементов в группе. Комплексные соединения. Сопоставление элементов IA и IB групп. Применение меди, серебра и золота.

Элементы группы IIB. Общая характеристика группы.* Особенности подгруппы цинка в качестве промежуточной между переходными и непереходными металлами. Оксиды, гидроксиды, галогениды и сульфиды. Амальгамы. Особенности соединений ртути в степени окисления +1. Способность к комплексообразованию и основные типы комплексов цинка, кадмия и ртути. Сопоставление с элементов IIA и IIB групп. Применение цинка, кадмия и ртути.

Химия f-элементов.

Общая характеристика f-элементов.* Особенности строения электронных оболочек атомов. Лантанидное и актиноидное сжатие. Сходство и различие лантаноидов и актиноидов. Внутренняя периодичность в семействах лантаноидов и актиноидов.

Семейство лантаноидов. Методы получения, разделения и физико-химические свойства металлов. Степени окисления элементов и закономерности их изменения в ряду. Основные классы химических соединений - получение и свойства. Комплексные соединения лантанидов. Особенности химии церия и европия. Сопоставление d- и f-элементов 3 группы. Применение лантаноидов.

Семейство актиноидов. Методы получения и физико-химические свойства актиноидов. Особенности разделения актиноидов. Степени окисления актиноидов и закономерности их изменения в ряду. Основные классы химических соединений актиноидов – получение и свойства. Комплексные соединения актиноидов. Особенности химии тория и урана. Сопоставление актиноидов с d- элементами 6-го периода. Применение актиноидов и их соединений.

* Примечание. Общая характеристика группы включает в себя:

- 1) Положение группы в Периодической системе.
- 2) Электронная конфигурация атомов.
- 3) Изменение в группе основных атомных характеристик: размеров атомов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности.
- 4) Формы существования простых веществ, нахождение в природе, получение простых веществ из природных источников.
- 5) Изменение в группе основных физических и химических свойств простых веществ, основные характерные степени окисления.

БЛОК 3.

Химические методы

Кисотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий. Константы кислотности и основности. Функция Гаммета. Буферные растворы.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, и требования к реакциям, используемым в химическом анализе. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Применение реакций комплексообразования в химическом анализе.

Окислительно-восстановительное равновесие. Обратимые и необратимые реакции. Уравнение Нернста. Константы равновесия. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Примеры аналитического использования окислительно-восстановительных реакций.

Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость -твердая фаза. Константы равновесия; растворимость, произведение растворимости. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков.

Органические реагенты в химическом анализе.

Гравиметрические методы

Сущность, значение, достоинства и ограничения гравиметрических методов. Требования, предъявляемые к осадкам. Условия получения кристаллических и аморфных осадков.

Титриметрические методы

Сущность и классификация. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование в водных и неводных средах. Первичные стандартные растворы. Кривые титрования для одно- и многоосновных систем. Индикаторы.

Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Краткая характеристика различных методов.

Комплексометрическое титрование. Сущность. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексонометрии. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Практическое использование.

Осадительное титрование. Сущность. Кривые титрования. Методы индикации конечной точки титрования. Индикаторы.

Кинетические методы

Сущность методов, аналитические возможности и область применения кинетических методов анализа.

Биохимические методы

Сущность методов. Ферментативные индикаторные реакции. Имобилизованные ферменты. Биосенсоры и ферментные электроды. Сущность, аналитические возможности и области применения иммунных методов анализа.

Электрохимические методы

Теоретические основы. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Поляризационная кривая. Классификация электрохимических методов.

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики.

Ионометрия: возможности метода и ограничения. Типы ионселективных электродов и их характеристики. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование и его аналитические возможности

Кулонометрия и кулонометрическое титрование. Аналитические возможности и область применения.

Вольтамперометрия. Сущность метода и его аналитические возможности. Поляризованная волна, потенциал полуволны, предельный диффузионный ток и их значение для идентификации и количественного определения аналитов. Инверсионная вольтамперометрия, сущность метода, аналитические возможности и область применения.

Кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Сущность методов и их аналитические возможности.

Физические методы

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем.

Методы атомной оптической спектроскопии

Теоретические основы. Атомные спектры эмиссии, поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Самопоглощение, ионизация. Аналитические линии. Зависимость аналитического сигнала от концентрации.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах. Индуктивно связанная плазма. Регистрация спектра. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов. Аналитические возможности метода.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения. Пламенная атомизация. Характеристики пламен и их выбор. Электротермическая атомизация. Типы электротермических атомизаторов. Аналитические возможности метода.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия. Принцип метода. Способы возбуждения атомов (УФ излучение, лазер). Взаимное влияние элементов и устранение этих влияний. Аналитические возможности метода.

Методы рентгеновской и электронной спектроскопии

Методы рентгеноспектрального анализа (РСА). Классификация эмиссионных методов РСА. Закон Мозли. Качественный и количественный анализ. Матричные эффекты. Сравнительная характеристика методов. Практическое применение.

Абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Принцип метода; применение.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Оже-электронная спектроскопия. Основы методов. Практическое применение.

Методы молекулярной оптической спектроскопии

Теоретические основы. Молекулярные спектры поглощения, испускания. Основные законы светопоглощения и испускания.

Спектрофотометрия. Способы определения концентрации веществ. Анализ многокомпонентных систем. Аналитические возможности и область применения метода.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Качественный и количественный анализ.

ИК- и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Колебательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Особенности анализа проб в различном агрегатном состоянии.

Нефелометрия и турбидиметрия. Фотоакустическая спектроскопия. Поляриметрия. Принципы методов и области применения.

Методы масс-спектрометрии

Способы масс-спектрального анализа, регистрация и интерпретация спектров. Качественный и количественный анализ. Метод изотопного разбавления. Хромато-масс-спектрометрия.

Резонансные спектроскопические методы

Магнитно-дипольные переходы. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. ЯМР-спектроскопия; применение для идентификации соединений. ЭПР-спектроскопия. Применение в анализе.

Ядерно-физические и радиохимические методы

Элементарные частицы. Основные виды радиоактивного распада и ядерных излучений. Активационный анализ. Нейтронно-активационный анализ. Активация заряженными частицами. Гамма-активационный анализ. Метрологические характеристики. Практическое применение.

Радиохимические методы: методы радиоактивных индикаторов и изотопного разбавления. Общая характеристика и применение.

Биологические методы

Сущность методов, их преимущества и ограничения. Индикаторные организмы, их типы. Аналитический сигнал и способы его регистрации. Определение физиологически неактивных соединений (химико-биологические методы). Аналитические возможности метода

Хроматографические методы

Сущность хроматографического разделения. Влияние различных факторов на хроматографическое разделение и размывание хроматографических зон. Классификация хроматографических методов.

Газовая хроматография

Аналитические возможности и область применения газо-адсорбционной (газо-твердофазной) и газо-жидкостной хроматографии. Роль температуры в газовой хроматографии, газовая хроматография с программированием температуры. Особенности капиллярной газовой хроматографии. Принцип действия пламенно-ионизационного и детектора по теплопроводности – наиболее распространенных детекторов в газовой хроматографии.

Жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Закономерности нормально-фазового и обращенно-фазового вариантов ВЭЖХ. Принцип действия фотометрического, флуориметрического, кондуктометрического и амперометрического детектора – наиболее распространенных детекторов в ВЭЖХ.

Ионообменная и ионная хроматография. Особенности метода. Двухколоночный и одноколоночный варианты. Закономерности удерживания аналитов (ионов) в ионной хроматографии

Эксклюзионная (гель) хроматография. Особенности механизма удерживания молекул. Характеристики сорбентов и подвижных фаз. Аналитические возможности и область применения.

Аффинная хроматография. Специфика метода, применяемые сорбенты. Условия проведения процесса разделения. Области применения.

Тонкослойная хроматография. Сущность метода и области применения.

Другие методы разделения и концентрирования.

Классификация методов разделения в аналитической химии. Количественные характеристики процессов разделения и концентрирования.

Сорбционные методы. Классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса, геометрическим признакам неподвижной фазы.

Экстракция. Сущность метода. Закон распределения. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления.

Осаждение и соосаждение. Сущность методов и их применение в химическом анализе.

Электрохимические методы. Классификация. Электровыделение, цементация, электрофорез, изотахофорез.

Метрологические основы химического анализа

Результат анализа как случайная величина. Понятие погрешности. Классификация погрешностей.

Систематические погрешности в химическом анализе. Правильность и способы проверки правильности. Законы сложения погрешностей. Релятивизация и рандомизация.

Случайные погрешности в химическом анализе. Генеральная и выборочная совокупности результатов химического анализа. Закон нормального распределения случайных величин.

Статистика малых выборок. Статистические критерии: математическое ожидание (генеральное среднее) и генеральная дисперсия случайной величины, выборочное среднее, дисперсия, стандартное отклонение, доверительная вероятность и доверительный интервал. Сравнение двух (критерий Стьюдента) и нескольких (критерий Фишера) средних результатов химического анализа.

Расчет общей погрешности измерения. Правила представления и округления результатов измерений.

Статистическая оценка предела обнаружения и нижней границы определяемых содержаний. Статистическая оценка промахов (отбраковка результатов).

Стандартные образцы. Аттестация и стандартизация методик.

БЛОК 4.

Основы термодинамики

Термодинамические системы. Открытые, закрытые, адиабатические и изолированные системы. Равновесное состояние. Квазистатический процесс. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Теплота и работа.

Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Теплоемкость. Закон Гесса. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (формула Кирхгоффа).

Второе начало термодинамики. Его различные формулировки. Обратимые и необратимые процессы. Цикл Карно. Термодинамическая шкала температур. Энтропия. Изменение энтропии при различных процессах (расширение идеального газа, смешение газов, фазовые переходы). Изменение энтропии и направление процесса.

Фундаментальные уравнения. Характеристические функции. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса. Фундаментальные уравнения для многокомпонентной системы. Химический потенциал. Уравнение Гиббса – Дюгема. Уравнения Гиббса - Гельмгольца.

Принцип равновесия Гиббса. Критерии устойчивости. Стабильные, метастабильные и лабильные состояния. Условия устойчивости относительно непрерывных изменений состояния.

Понятие фазы. Число компонентов. Число степеней свободы. Условия равновесия между фазами. Правило фаз. Примеры применения правила фаз к одно- и многокомпонентным системам.

Условия химического равновесия.

Тепловой закон Нернста. Постулаты Нернста и следствия из них. Постулат Планка.

Физическая химия равновесных систем

Однокомпонентные системы.

Реальные газы. Уравнение состояния. Фазовый переход жидкость-пар. Критические параметры. Принцип соответственных состояний. Фугитивность. Методы расчета.

Твердые тела. Кристаллическое и аморфное состояния. Классификация кристаллов по типу связи. Металлы, изоляторы и полупроводники. Теплоемкость одноатомных кристаллов.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Типы фазовых равновесий. Зависимость температуры сосуществования фаз от давления. Бинарные и многокомпонентные системы.

Гомогенные системы. Различные способы выражения состава. Парциальные молярные величины. Графический метод их определения. Уравнения Гиббса-Дюгема. Газовые, жидкие и твердые растворы.

Изменение термодинамических функций при образовании раствора. Функции смешения. Идеальные растворы. Закон Рауля. Предельно разбавленные растворы. Закон Генри.

Термодинамическое описание неидеального раствора. Активность и коэффициент активности. Способы нормировки. Положительные и отрицательные отклонения от идеального поведения раствора. Связь между активностями и парциальными давлениями пара (фугитивностями).

Коллигативные свойства растворов. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов. Осмотическое давление. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

Фазовые равновесия. Двухкомпонентные двухфазные системы. Дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса. Законы Гиббса-Коновалова. Диаграммы равновесия жидкость-пар. Азеотропные смеси. Разделение веществ путем перегонки и ректификации.

Расслаивающиеся растворы, их равновесие с паром.

Диаграммы плавкости в двухкомпонентных системах: случай полной и ограниченной взаимной растворимости твердых компонентов, полной их несмешиваемости. Системы с образованием химического соединения в твердой фазе (случаи конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений). Эвтектическая и перитектическая точки.

Химические равновесия. Приращения термодинамических функций при химической реакции. Химическая переменная. Термодинамический вывод закона действия масс. Уравнение изотермо-изобары реакции. Константа химического равновесия в идеальных и неидеальных системах. Роль коэффициентов активности. Стандартное изменение энергии Гиббса. Методы расчета констант равновесия. Расчеты констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций.

Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Интегрирование уравнения изобары. Энтропийный метод расчета химического равновесия.

Электрохимические процессы

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической

цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

Химическая кинетика

Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.

БЛОК 5.

Химическая связь и строение органических соединений

Современные представления о природе химической связи.

Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп. Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Антиароматичность.

Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, Ван-дер-Ваальсовы радиусы.

Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Типы напряжения в циклических системах. Стереоселективность и стереоспецифичность.

Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Атропоизомерия.

Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Номенклатура оптических антиподов. Неуглеродные атомы как центры хиральности. Диастереомерия.

Основные типы органических реакций и их механизмы.

Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_N1 и S_N2 механизм. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Комплексы Мейзенгеймера. Реакции элиминирования. Механизмы гетеролитического элиминирования $E1$, $E2$. Стереозлектронные требования и стереоспецифичность при $E2$ -элиминировании. Термическое *син*-элиминирование.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлорганических соединений. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных.

Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Классификация перегруппировок: пинаколиновая и Вагнера-Мейервейна. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана). Реакция Байера-Виллигера.

Согласованные реакции. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда-Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-Диполярное циклоприсоединение.

Двойственная реакционная способность и таутомерия органических соединений. Прототропные и сигматропные перегруппировки. Кето-енольное равновесие. Нитросоединения и нитроновые кислоты, нитрозосоединения и оксимы.

Алканы

Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.

Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтериевый обмен и галогенирование).

Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация). Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи.

Алкены

Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-окисей третичных аминов (Коуп). Стереоселективное восстановление алкинов. Реакция Виттига.

Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение бороорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). *цис*- и *транс*-Гидроксилирование алкенов. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Гетерогенное и гомогенное гидрирование.

Методы синтеза 1,3-диенов. Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение. Реакция Дильса-Альдера.

Алкины

Методы синтеза и реакции алкинов (галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация и ацетилен-алленовая изомеризация).

Спирты и простые эфиры

Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.

Реакции одноатомных спиртов: замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и тионилхлорида). Реагенты регио- и стереоселективного замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов. Окисление первичных и вторичных спиртов. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолюв (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.

Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

Оксираны. Способы получения и пути раскрытия оксиранового цикла.

Альдегиды и кетоны

Методы получения альдегидов и кетонов: из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.

Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка Бекмана. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлоорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольная конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной метиленовой группой (Кневенагель). Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера-Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру-Виллигеру.

Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, диалкил- и диарилкупратов, галогеноводородов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции аннеирования по Робинсону.

Карбоновые кислоты и их производные

Методы синтеза кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлоорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира.

Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.

Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.

Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлоорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстера). Восстановление сложных эфиров до спиртов и альдегидов, нитрилов – до аминов и альдегидов комплексными гидридами металлов. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Сложные эфиры галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

Методы синтеза непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот).

Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Восстановление нитро-группы.

Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.

Сульфирование. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина).

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру. Область применения этих реакций.

Нитросоединения и амины

Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Мурри).

Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Реакции аминов. Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Окисление третичных аминов до N-оксидов, их термолиз (Коуп).

Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнопп). Синтез пирролов по Кноппу и по Ганчу. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хиолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез хиолина и замещенных хиолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хиолине в реакциях в амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием.

Основная и дополнительная литература

К разделам 1-2

1. А.В. Суворов, А.Б. Никольский. Общая химия. Учебник для вузов. СПб.: Химиздат, 2000. 624с.
2. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. 677с.
3. Дж. Хьюи. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 696с.
4. А.Н. Мурин. Физические основы радиохимии. М.: Высшая школа, 1971.
5. Ю.Д. Третьяков, Х. Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
6. В.И. Фистуль. Физика и химия твердого тела. Т.1,2. М., 1955.
7. А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Т.1. СПб.: Изд. СПбГУ, 2000.

К разделу 3

1. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. Т 1, 2. М.: Мир, 1979.
2. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. Т. 1, 2. М.: Высшая школа, 2004.
3. В.П. Васильев. Аналитическая химия. Т. 1,2. М.: Дрофа, 2004.
4. В.А. Исидоров. Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001.

5. Аналитическая химия : в 3-х т. Учебник для студентов вузов / ред. Л. Н. Москвин. - М. : Академия, 2008 - 2010.

К разделу 4

1. Физическая химия. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987, 472с.
2. Физическая химия. Под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа, 1982, 687с.
3. Д. А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.
4. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Электрохимия. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1983, 295с.
5. Основы физической химии. Теория и задачи: учебное пособие для вузов. / Под общей ред. В.В.Лунина. М. Экзамен. 2005.
6. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. (В трех частях). М. Мир. 2007.

К разделу 5

- 1.З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. Органическая химия. М.: Химия, 1979.
2. Р. Моррисон, Р. Бойд. Органическая химия. М.: Мир, 1974.
3. А.С. Днепровский, Т.И. Темникова. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991.
4. Ю.А. Овчинников. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987.
5. Д.Г. Кнорре, С.Д. Мызина. Биологическая химия. М.: Высшая школа, 1998.
6. Дж. Дж. Ли. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: Бинوم, 2006.
7. Э. Преч, Ф.Бюльманн, К. Аффольтер. Определение строения органических соединений. М.: Бином, 2006.

Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы:

Библиотеки

Российская государственная библиотека

www.rsl.ru

Российская национальная библиотека

www.nlr.ru

Библиотека Академии наук

www.ras.ru

Библиотека по естественным наукам РАН

www.benran.ru

Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU

www.elibrary.ru

РАЗДЕЛ II. ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Вступительное испытание проводится в письменной форме в течение **трех астрономических часов (180 минут)** с использованием периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Экзаменационное задание включает в себя пять блоков заданий, охватывающих все темы программы. Каждый блок включает в себя два вопроса: первый в форме закрытого теста, второй – теоретический вопрос из программы вступительного испытания.

Первый вопрос из каждого блока оценивается в **четыре (4) балла**, второй оценивается максимально из **шестнадцати (16) баллов**. Итого по пяти блокам – **100 баллов**.

Критерии оценивания вступительного испытания

Ответ на первый вопрос каждого блока, в форме закрытого теста, содержащий единственно верный ответ, оценивается в **4 балла**. Ноль баллов выставляется за неверный ответ, за несколько ответов, даже содержащий верный ответ. Ноль баллов выставляется в случае наличия помарок и исправлений, не позволяющих определить выбранный абитуриентом ответ.

Развернутый ответ на второй вопрос каждого блока должен включать:

- теоретическую информацию, касающуюся содержащегося в задании вопроса
- формулирование и написание необходимых для раскрытия вопроса определений и формул
- пример, иллюстрирующий практическое применение теоретических знаний.

Ответы должны быть представлены в виде грамотно изложенного, связного текста, позволяющего проследить логику рассуждений, лежащих в основе сделанных выводов. Ответ, представляющий собой бессвязный набор определений и иных положений, рассматривается как неверный.

Наличие в ответах любой грубой ошибки является основанием для **выставления по соответствующему вопросу оценки – 0 баллов.**

Оценка может быть **снижена** за небрежное оформление работы даже в случае полностью верного ответа – **до 10 баллов.**

Максимальное количество баллов, начисляемое за выполнение второго вопроса каждого блока, равно **16** баллов. Минимальный балл, подтверждающий успешное прохождение ВИ, равен **50**.

Баллы	Критерии оценивания
16 баллов	полный и правильный ответ на вопрос, наличие развернутой теоретической информации, необходимых определений и формул, отсутствие ошибок и неточностей
12-15 баллов	правильный ответ на вопрос, отсутствие необходимых определений или формул, отсутствие ошибок и неточностей
8-11 баллов	неполный, но правильный ответ на вопрос, допущены неточности в ответе на вопрос
2-7 баллов	неполный и неточный правильный ответ, отсутствие развернутой теоретической информации, наличие необходимых определений и формул
0 баллов	неверное решение вопроса, наличие хотя бы 1 грубой ошибки при изложении ответа на вопрос

Перечень компетенций, которыми должен владеть поступающий:

1. уметь применять в профессиональной деятельности знания разделов математики, физики, химии и экологии для освоения различных междисциплинарных научных направлений
2. знать основы современных физических методов исследования вещества, владеть навыками работы на современном научном оборудовании, уметь корректно интерпретировать результаты
3. владеть навыками планирования и проведения химических экспериментов, методами регистрации и обработки их результатов, быть способным организовать свой труд
4. знать правила и владеть навыками безопасного обращения с химическими материалами, уметь организовать работу в соответствии с требованиями безопасности и охраны труда
5. быть способным использовать для профессиональной деятельности современные достижения в области информационных технологий
6. понимать сущность и социальную значимость профессии, перспективы и проблемы дисциплин в избранной области
7. грамотно использовать профессиональную лексику, обладать способностью к деловому общению
8. владеть основными методами защиты производственного персонала и населения от возможных последствий аварий, катастроф и стихийных бедствий

9. уметь применять основы неорганической и органической химии, принципы строения вещества
10. уметь применять основы химической термодинамики, кинетики и катализа, электрохимии и коллоидной химии, химии и физики твердого тела
11. уметь использовать базовые положения аналитической химии, метрологические основы химического анализа, комплексные методики анализа веществ и материалов

Пример экзаменационного задания:

БЛОК 1.

1. Порядок связи (согласно методу МО ЛКАО) в молекуле CO равен:

- а) 2 б) 2,5 в) 3 г) 3,5

2. Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом поле.

БЛОК 2.

1. Эффект инертной пары проявляется у элементов:

- а) Br и At б) As и Bi в) Bi и Tl г) Pb и Ba

2. Комплексные соединения олова и свинца.

БЛОК 3.

1. Для каких ионселективных электродов характерным является наклон электродной функции в 29 мВ?

- а) на однозарядные ионы б) на двухзарядные ионы в) на трехзарядные ионы

2. Сущность и аналитические возможности инверсионной вольтамперометрии.

БЛОК 4.

1. Число термодинамических степеней свободы в критической точке равновесия жидкость-газ однокомпонентной системы равно:

- а) 0 б) 1 в) 2 г) 3

2. Закон Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

БЛОК 5.

1. Сколько существует структурных изомеров состава C_5H_{10} без кратных связей?

- а) 3 б) 4 в) 5 г) 6 д) 7

2. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования E1 и E2. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при E2-элиминировании. Термическое син-элиминирование.