## Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

# Программа вступительных испытаний в магистратуру по направлению

04.04.01 Химия

Магистерская программа

«Теоретическая и экспериментальная химия»

## Раздел 1. Общая и неорганическая химия

Строение вещества и периодический закон Д.И. Менделеева. Современные представления о строении атома. Квантовые числа и формы электронных орбиталей электронов. Распределение электронов по атомным орбиталям. Принцип Паули. Правило Хунда. Периодический закон и структура периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Периодические и непериодические свойства. Изменение свойств простых веществ и химических соединений элементов по периодической системе.

**Химическая связь.** Природа химической связи. Длина, энергия, направленность, полярность, кратность химической связи. Основные типы химической связи. Ковалентная связь. Гибридизация орбиталей при образовании ковалентной связи. Ионная связь и ее характеристики. Водородная связь, ее природа. Влияние водородной связи на свойства веществ. Основные понятия координационной теории. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Природа химической связи в комплексных соединениях. Диссоциация комплексных соединений в растворе. Константа устойчивости комплексов.

Основы химической термодинамики. Основные понятия химической термодинамики. Функции состояния. Внутренняя энергия и энтальпия. Стандартное состояние и стандартные энтальпии образования веществ. Энтальпия химических реакций. Закон Гесса. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия и ее физический смысл, уравнение Больцмана. Стандартная энтропия. Зависимость энтропии от природы веществ и температуры. Энергия Гиббса и направление химических процессов. Критерии самопроизвольного протекания химических реакций. Энтальпийный и энтропийный факторы процесса. Химическое равновесие и его основные признаки. Константа химического равновесия и ее связь с энергией Гиббса. Смещение химического равновесия. Скорость химической реакции, ее зависимости от природы веществ, концентрации и температуры. Константа скорости. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции.

Растворы. Современные представления о природе растворов. Теория электролитической диссоциации. Ионное произведение воды и его зависимость от температуры. Водородный показатель (рН), шкала рН. Сильные и слабые электролиты. Степень электролитической диссоциации. Константа диссоциации и ее связь с энергией Гиббса. Закон разбавления Оствальда. рН растворов сильных и слабых кислот и оснований. Буферные растворы. Равновесие в насыщенных растворах малорастворимых электролитов. Произведение растворимости. Гидролиз солей. Обратимый и необратимый гидролиз. Степень и константа гидролиза. Способы усиления и подавления гидролиза.

Общая характеристика металлов. Особенности строения электронной оболочки атомов металлов. "Металлическая" связь. Физические и химические свойства металлов. Строение, химические и физические свойства, соединений металлов, их реакционная способность. Проблема амфотерности. Распространенность металлов, формы их нахождения в природе. Общая характеристика элементов подгруппы лития (щелочные металлы), меди, бериллия (щелочноземельные металлы), цинка, алюминия-скандия (редкоземельные элементы), галлия, титана, ванадия, мышьяка, хрома, марганца, элементов триады железа, платиновых металлов. Специфика свойств переходных металлов. Сплавы металлов.

Общая характеристика неметаллов Физические и химические свойства неметаллов в свободном состоянии. Основные типы химических соединений неметаллов с другими неметаллами и с металлами (тип связи, степень окисления, строение молекул и кристаллов, реакционная способность). Бинарные и более сложные формы соединений. Распространенность неметаллов, формы нахождения их в природе. Выделение неметаллов в свободном состоянии (лабораторные и промышленные методы). Общая характеристика элементов подгруппы серы, подгруппы галогенов, благородных газов. Характеристика важнейших неметаллов - водорода, кислорода, азота, фосфора, углерода, кремния, бора.

## Раздел 2. Аналитическая химия Химический анализ

Требования к реакциям, использующимся для обнаружения и разделения компонентов. Групповые реагенты и систематический анализ, специфические реагенты и дробный анализ. Существующие классификации катионов и анионов.

Гравиметрический метод анализа. Методы определения. Использование реакций осаждения. Требования к форме осаждения и гравиметрической форме. Погрешности в гравиметрическом анализе.

Титриметрические методы анализа. Приемы титриметрических определений: прямое и обратное, косвенное титрование. Виды кривых титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Кислотно-основное титрование. Теоретические кривые титрования. Точка эквивалентности и скачок на кривой титрования. Кислотно-основные индикаторы и индикаторные погрешности. Комплексометрическое титрование. Металлохромные индикторы и требования, предъявляемые к ним. Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования. Способы определения конечной точки титрования, ред-окс индикаторы. Перманганатометрия. Иодометрия и иодиметрия.

#### Физико-химические методы анализа

Оптические методы анализа. Классификация спектроскопических методов. Методы атомной оптической спектроскопии. Атомно-эмиссионный метод. Качественный и количественный анализ атомно-эмиссионным методом. Атомно-абсорбционный метод. Сравнение с атомно-эмиссионным методом.

Молекулярная оптическая спектроскопия. Фотометрический и спектрофотометрические анализ. Основные принципы. Закон поглощения Бугера-Ламберта-Бера. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. Погрешности в фотометрии.

Флуориметрический анализ. Принцип метода, схема измерения интенсивности флуоресценции. Понятие о турбидиметрии и нефелометрии.

Электрохимические методы анализа. Классификация. Равновесные и неравновесные электрохимические системы. Поляризационные кривые и их использование в электрохимических методах. Кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Сущность методов, области применения. Потенциометрия. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Ионометрия. Ионоселективные электроды.

Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования. Использование реакций кислотно-основных, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Вольтамперометрия. Классификация вольтамперометрических методов.

Полярография. Характеристики вольтамперной кривой – полярограммы. о. Качественный и количественный полярографический анализ.

Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды. Выбор потенциала индикаторного электрода. Виды кривых титрования.

Кулонометрия и кулонометрическое титрование. Теоретические основы метода. Закон Фарадея. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование.

Хроматографические методы анализа. Основные понятия и термины. Теории хроматографии и размывание пиков. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Классификация хроматографических методов. Газо-жидкостная хроматография.

## Раздел 3. Органическая химия

Функциональные группы, классы органических соединений. Природа ковалентной связи. Электронные эффекты. Резонансная стабилизация молекул и интермедиатов. Кислоты и основания в органической химии.

Углеводороды. Изомерия, номенклатура строение. Реакции алканов. Механизм реакций, реакционная способность. Стереоизомерия. Оптическая изомерия и оптическая активность соединений. Циклоалканы. Реакции циклоалканов. Особенности реакций малых циклов.

Алкены. Реакции электрофильного присоединения алкенов (реакции  $Ad_E$ ): Правило Марковникова и его объяснение. Свободнорадикальное присоединение галогенов и бромоводорода. Аллильное галогенирование. Гомогенное и гетерогенное гидрирование.

Алкины. Реакции алкинов. СН-Кислотность. Ацетилениды, строение и свойства. Реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения, их механизмы. Окисление, восстановление, гидрирование алкинов.

Алкадиены и полиены. Алкадиены с сопряженными двойными связями. Реакции 1,3-алкадиенов. Особенности реакций присоединения: 1,2-(прямое) и 1,4- (сопряженное) присоединение. Механизмы реакций, кинетический и термодинамический контроль. Перициклические реакции. Циклоприсоединение: циклодимеризация алкенов, реакции Дильса-Альдера.

Ароматические соединения (арены). Ароматический характер бензола. Энергия сопряжения, критерии ароматичности. Реакции электрофильного замещения бензола. Строение  $\pi$ - и  $\sigma$ - комплексов. Влияние заместителей в бензольном кольце на направление и скорость реакций электрофильного замещения.

Понятие о металлорганических соединениях. Характеристика связей углерод-элемент в зависимости от положения элемента в Периодической системе элементов. Реакция Гриньяра и ее механизм. Комплексы переходных металлов. Строение комплексов. Типы превращения комплексов переходных металлов. Их роль в катализе органических реакций.

Галогенпроизводные углеводородов. Реакции нуклеофильного замещения и отщепления. Ароматические галогенопроизводные.

Спирты. Фенолы. Простые эфиры. Эпоксисоединения. Строение, изомерия, номенклатура спиртов. Химические свойства. Образование алкоголятов, их строение и свойства. Основность и нуклеофильность спиртов. Получение сложных эфиров органических и неорганических кислот. Окисление и дегидрирование. Фенолы: строение, изомерия, номенклатура. Кислотность и реакции гидрокси группы. Реакции алкилирования и ацилирования. Реакции ароматического ядра: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование. Взаимодействие с формальдегидом. Гидрирование и окисление фенолов. Строение, изомерия, номенклатура простых эфиров. Способы получения. Основность. Реакции расшепления.

Строение, изомерия и номенклатура нитросоединений. Реакции со щелочами. Строение солей. Ароматические нитросоединения. Реакции восстановления. Амины: строение, изомерия, номенклатура. Основность, реакций с кислотами. Алкилирование и ацилирование. Четвертичные аммониевые соли и основания: строение, свойства. Особенности реакций электрофильного замещения в ароматических аминах. Реакции аминов с азотистой кислотой. Диазосоединения.

Альдегиды и кетоны: строение, изомерия, номенклатура. Химические свойства. Основность. Реакции нуклеофильного присоединения. Восстановление до спиртов и углеводородов. Реакции ароматических альдегидов и кетонов с участием ароматического ядра. Углеводы. Классификация и номенклатура. Строение, конфигурация и конформация. Биологическая функция углеводов.

Строение, изомерия, номенклатура одноосновных карбоновых кислот. Химические свойства. Реакции с нуклеофильными реагентами. Образование галогенангидридов. Восстановление. Реакции декарбоксилирования. Функциональные производные карбоновых кислот. Дикарбоновые кислоты, номенклатура и свойства.

Гетероциклические соединения. Классификация. Пятичленные и шестичленные гетероциклические соединения: фуран, пиррол, тиофен, пиридин, хинолин. Пространственное и электронное строение. Ароматичность. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения.

#### Раздел 4. Физическая химия

Первый закон термодинамики. Теплоемкость веществ и ее зависимость от температуры. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры, уравнение Кирхгофа. Второй закон термодинамики. Энтропия как критерий равновесия и направления самопроизвольного процесса

в изолированных системах. Постулат Планка. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса как критерии направления и предела протекания процессов. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Химический потенциал компонента системы. Условия равновесия и самопроизвольного протекания процесса в системах переменного состава.

Химическое равновесие. Закон действующих масс. Константа химического равновесия. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа. Химическое сродство. Влияние температуры на константу химического равновесия. Уравнение изобары и изохоры химической реакции Вант-Гоффа. Методы расчета констант химического равновесия.

Фазовое равновесие. Правило фаз Гиббса. Диаграмма фазовых равновесий для однокомпонентной системы. Тройная и критическая точки. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Растворы неэлектролитов. Идеальные растворы, закон Рауля. Предельно разбавленные растворы, закон Генри. Неидеальные (реальные) растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Активность и коэффициент активности. Разбавленные растворы нелетучих веществ в летучих растворителях. Осмос, осмотическое давление.

Диаграммы фазового равновесия в бинарных системах. Законы Гиббса-Коновалова. Азеотропия. Правило рычага. Термический анализ. Системы с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе, диаграммы плавкости.

Растворы электролитов. Активности и коэффициенты активности электролита и ионов в растворе. Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля, предельный закон Дебая-Хюккеля. Удельная и молярная электрические проводимости, их зависимость от концентрации, температуры и природы растворителя. Предельные молярные электропроводности ионов.

ЭДС и электродные потенциалы. Двойной электрический слой. Электродвижущая сила гальванического элемента. Уравнение Нернста. Электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные. Уравнение Нернста для потенциала электродов различного вида. Типы гальванических элементов.

Основные понятия химической кинетики: скорость химической реакции, молекулярность, частный и общий порядок реакции. Реакции нулевого, первого и второго порядков. Дифференциальные и интегральные методы определения порядка реакции. Сложные реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции, приближенное правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной форме.

Фотохимические реакции. Механизм активации. Первичные и вторичные фотохимические процессы. Квантовый выход. Цепные реакции, примеры реакций, протекающих по цепному механизму. Особенности и основные стадии цепных реакций. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции.

Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Селективность действия катализатора. Каталитическая активность. Гетерогенный катализ. Скорость гетерогенно-каталитической реакции. Типы гетерогенных катализаторов.

## Раздел 5. Коллоидная химия Термодинамика поверхностных явлений

Классификация дисперсных систем. Общая характеристика поверхностной энергии. Поверхностное натяжение. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Правило фаз Гиббса и дисперсность. Влияние кривизны поверхности на внутреннее давление тел. Капиллярные явления. Влияние дисперсности на растворимость, константу равновесия химической реакции, температуру фазового перехода. Методы получения дисперсных систем. Гомогенная и гетерогенная конденсация.

## Адсорбционные равновесия

Природа адсорбционных сил. Адсорбция газов и паров на однородной поверхности. Адсорбция газов и паров на пористых материалах. Классификация пор. Адсорбция на микропористых материалах. Характеристическая кривая адсорбции. Адсорбция поверхностно-активных веществ. Ионообменная адсорбция. Классификация ионитов и методы их получения. Основные физико-химические характеристики ионитов.

## Электрические явления на поверхности

Механизмы образования двойного электрического слоя (ДЭС). Уравнения Липпмана. Электрокапиллярные кривые. Теории строения ДЭС. Уравнение Пуассона-Больцмана для диффузной части ДЭС. ДЭС по теории Штерна, перезарядка поверхности.

Электрокинетические явления, электрокинетический потенциал. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для электроосмоса и электрофореза. Поверхностная проводимость, электрофоретическое торможение, релаксационный эффект.

## Кинетические и оптические свойства дисперсных систем

Связь скорости осаждения частиц с их размером. Седиментационный анализ полидисперсных систем. Кривые распределения частиц по размерам. Природа броуновского движения. Следствия из теории броуновского движения. Оптические свойства дисперсных систем. Динамическое светорассеяние.

## Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Седиментационная и агрегативная устойчивости систем. Лиофильные и лиофобные системы. Критерий лиофильности по Ребиндеру-Щукину. Лиофильные дисперсные системы. Классификация поверхностно-активных веществ (ПАВ). Термодинамика и механизм мицеллообразования. Строение мицелл ПАВ. Солюбилизация. Критическая концентрация мицеллообразования, методы ее определения. Лиофобные дисперсные системы. Факторы устойчивости лиофобных систем. Быстрая и медленная коагуляция. Кинетика коагуляции по Смолуховскому. Зависимость числа частиц разного порядка от времени. Основные положения теории Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (ДЛФО). Расклинивающее давление и его составляющие. Потенциальные кривые взаимодействия частиц. Нейтрализационная и концентрационная коагуляция.

## Структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем

Типы структур, образующихся в дисперсных системах. Взаимосвязь между видом потенциальной кривой взаимодействия частиц (по теории ДЛФО) и типом возникающих структур. Коагуляционно-тиксотропные и конденсационно-кристаллизационные структуры.

Реологический метод исследования дисперсных систем. Основные понятия и идеальные законы реологии. Моделирование реологических свойств тел.

Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем. Реологические свойства структурированных жидкообразных и твердообразных систем.

## Литература Основная литература

- 1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 2008.
- 2. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Учебник для вузов/ Под ред. О.М. Петрухина, 2-ое изд. М.: ООО Путь, ООО ИД АЛЬЯНС, 2006. 400 с.
- 3. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 1-3. М. Изд-во «БИНОМ», 2013.
- 4. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. М.: Химия, 2012, 840 с.
- 5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: ООО ТИД «Альянс», 2009. 464 с.

## Дополнительная литература

- 1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2006. т. 1, 2.
- 2. Попков В.А., Пузаков С.А. Общая химия. Учебник. М.: ГЭОТАР-Медиа. 2009.
- 3. Марч Дж. Органическая химия. М.; Мир, 1987. Т.1. 381с.; Т.ІІ. 502с.; Т.Ш. 459с.; Т. IV.464с.
- 4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2009. 479 с.
- 5. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2007. 444 с.