

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке
РХТУ им. Д.И. Менделеева

А.А. Щербина

«*Щербина*» 2023 г.

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ
ПО ГРУППЕ НАУЧНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ
1.4. ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

Научные специальности:

- 1.4.1. Неорганическая химия
- 1.4.2. Аналитическая химия
- 1.4.3. Органическая химия
- 1.4.4. Физическая химия
- 1.4.7. Высокомолекулярные соединения
- 1.4.10. Коллоидная химия
- 1.4.13. Радиохимия

Москва 2023 г.

Общие положения

Программа вступительного испытания по группе научных специальностей 1.4. Химические науки разработана с учетом требований к поступающим, определёнными Правилами приема.

Цель проведения экзамена - оценка уровня знаний поступающих в области группы научных специальностей 1.4. Химические науки для отбора наиболее подготовленных поступающих для обучения по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре.

Задачей вступительного испытания в аспирантуру является оценка уровня владения специальной дисциплиной, в том числе проверка наличия у поступающего необходимых теоретических и практических знаний по выбранному направлению научного исследования.

Поступающий должен показать профессиональное владение теорией и практикой в предметной области, продемонстрировать умение вести научную дискуссию.

Разделы программы

1. Форма проведения вступительного испытания.
2. Язык проведения вступительного испытания.
3. Содержание вступительного испытания.
4. Структурированное по разделам (областям) содержание вступительного испытания.
5. Шкала оценивания для оценивания вступительного испытания.
6. Примерный перечень вопросов для экзамена.
7. Рекомендуемая литература для подготовки к вступительному испытанию.

1. Форма проведения вступительного испытания.

Вступительное испытание проводится в устной форме и включает в себя вопросы по научной специальности.

2. Язык проведения вступительного испытания.

Язык проведения экзамена – русский.

3. Содержание вступительного испытания.

Экзаменационный билет состоит из вопросов по научной специальности.

На подготовку ответа отводится 20 минут.

4. Структурированное по разделам (предметным областям) содержание вступительного испытания.

Раздел 1. Неорганическая химия

1.1. Периодический закон Д.И. Менделеева и строение атома. Основные представления о строении атома. Современная формулировка периодического закона, структура Периодической Системы. Периодичности в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений.

1.2. Химическая связь и строение молекул. Основные положения метода валентных связей (МВС). Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Ионная связь. Водородная связь, ее природа.

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

1.4. Природа химической связи в комплексных соединениях. Основные положения теории кристаллического поля (ТКП). Механизмы реакций комплексных соединений. Применение комплексных соединений в химической технологии, катализе, медицине и экологии.

1.5. Основные понятия и задачи химической термодинамики как науки о превращениях энергии при протекании химических реакций. Первый закон термодинамики. Энтальпия. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Теплота и энтальпия образования. Закон Гесса. Энергии химических связей.

1.6. Обратимые и необратимые процессы. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее физический смысл, уравнение Больцмана. Энергия Гиббса. Направление химических процессов, критерии самопроизвольного протекания реакций в изолированных и открытых системах. Химический потенциал. Условие химического равновесия, константа равновесия.

1.7. Скорость химической реакции, ее зависимости от природы и концентрации реагентов, температуры. Порядок реакции. Константы скорости и ее зависимость от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и понятие об активированном комплексе.

1.8. Современные представления о природе растворов. Теория электролитической диссоциации. Ионное произведение воды и его зависимость от температуры. Водородный показатель рН, шкала рН. Кислоты и основания. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури. Сопряженные кислоты и основания. Гидролиз. Современные взгляды на природу кислот и оснований.

1.9. Произведение растворимости. Динамическое равновесие в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов и факторы, его смещающие.

1.10. Электрохимические свойства растворов. Электродный потенциал. Окислительно-восстановительные реакции и их направление. Уравнение Нернста. Диаграммы Латимера и Фроста. Электролиз.

1.11. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов.

1.12. Химия s-элементов, p-элементов, d-элементов, f-элементов.

1.13. Общие представления о физических методах исследования в неорганической химии.

Раздел 2. Аналитическая химия

2.1. Задачи аналитической химии. Элементный, фазовый, функциональный анализ. Аналитический сигнал (АС) как носитель качественной и количественной информации об объекте анализа. Предел обнаружения. Избирательность и способы её повышения. Химические реакции (групповые, общие, частные). Аналитическая форма, аналитические признаки. Основные метрологические характеристики методов и методик количественного химического анализа: чувствительность, точность и прецизионность, избирательность, экспрессность. Погрешности и неопределенности измерений. Случайная и систематическая погрешности. Правильность результатов химического анализа и способы ее оценки.

2.2. Пробоотбор и пробоподготовка

Процесс анализа: пробоотбор, пробоподготовка, измерение, обработка результатов. Методы пробоотбора и пробоподготовки. виды проб: точечные, генеральные, промежуточные, готовые, лабораторные, контрольные. Расчет оптимальной массы пробы в различных рудах. Общее правило сокращения пробы. Способы удаления матрицы и выделения элементов и определяемых компонентов. Способы пробоподготовки: «мокрые» (окисление, минерализация), «сухие» (сплавление), воздействие ультразвукового и микроволнового излучения на пробу и соответствующие методы пробоподготовки, специальные методы. Методы разделения и концентрирования элементов. Индивидуальное, групповое, абсолютное и относительное концентрирование. Количественные характеристики концентрирования: степень извлечения, фактор обогащения. Аналитические характеристики и статистические оценки.

2.3. Химические методы анализа.

Химические реакции как основа процесса анализа. Основные типы реакций, применяемых в аналитической химии (кислотно-основные, окислительно-восстановления, комплексообразования, осаждения). Состояние ионов в растворе. Константы равновесия: термодинамические, концентрационные, условные. Факторы, влияющие на химическое равновесие (комплексообразование, образование малорастворимого соединения, изменение степени окисления, природы растворителя, ионной силы раствора, температуры, солевого состава раствора).

Использование кислотно-основных реакций в анализе. Равновесия аналитически важных протолитических систем. Константы кислотности, основности, их взаимосвязь. Вычисление рН растворов. Химические и физико-химические методы определения рН растворов. Буферные растворы, используемые в химическом анализе, их состав, свойства, расчет рН. Буферная емкость, область буферирования, применение в аналитической химии. Титриметрические методы анализа. Принцип титриметрии. Расчеты в титриметрии. Способы титрования. Титрование и его этапы. Графическое изображение процесса титрования. Виды кривых титрования. Скачок титрования, точка эквивалентности (ТЭ), конечная точка титрования (КТТ). Первичные и вторичные стандарты.

Применение реакций осаждения в гравиметрии, титриметрии и для маскирования. Равновесия в гетерогенных системах. Произведение растворимости. Растворимость, факторы, влияющие на растворимость. Гравиметрический анализ. Осаждаемая и гравиметрическая формы; требования, предъявляемые к ним. Важнейшие этапы гравиметрического анализа. Механизм образования осадков. Факторы, влияющие на полноту осаждения. Загрязнения осадков. Выбор реагента-осадителя. Неорганические и органические осадители в гравиметрическом анализе. Теоретическое обоснование выбора оптимальных условий осаждения кристаллических и аморфных осадков. Получение гравиметрической формы. Осадительное титрование.

Реакции комплексообразования. Равновесия в реакциях комплексообразования. Константы равновесия процесса комплексообразования: ступенчатые, общие, условные. Неорганические и органические лиганды. Применение реакций комплексообразования в качественном анализе и для маскирования ионов. Реакции окисления-восстановления в химических системах. Экстракция и ионный обмен. Кинетические и каталитические методы анализа. Ферментативные и иммунохимические методы. Термические методы.

2.4. Физико-химические и физические методы анализа

Спектральные методы анализа. Классификация спектральных методов анализа. Атомная и молекулярная спектроскопия. Абсорбционные и эмиссионные методы анализа. Теоретические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа. Атомно-эмиссионные линейчатые спектры. Запись спектральных линий в виде термов. Спектральные приборы и способы регистрации спектра (визуальный, фотографический и фотоэлектрический). Качественный анализ, расшифровка эмиссионных спектров и идентификация элементов по их спектрам, количественные методы. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени. Возможности метода, области применения, ограничения. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия. Общая характеристика метода. Поглощение электромагнитных волн свободными атомами. Блок-схема прибора, источники монохроматического излучения. Способы атомизации пробы. Избирательность, достоинства и недостатки метода. Сравнение аналитических характеристик методов атомной абсорбции и атомной эмиссии.

Турбидиметрический и нефелометрический методы анализа. Рассеяние света дисперсными частицами. Связь оптической плотности с концентрацией. Коэффициент мутности раствора. Теоретические основы. Уравнение Рэлея. Требования предъявляемые к используемым реакциям. Турбидиметрический кинетический метод. Возможности методов.

Люминесцентные методы анализа. Флуоресценция и фосфоресценция. Применение энергетической диаграммы Яблонского при рассмотрении синглет-синглетных и синглет-триплетных электронных переходов. Квантовый и энергетический выходы. Факторы, влияющие на интенсивность флуоресценции. Связь строения молекулы органического соединения с его

способностью к флуоресценции. Зеркальная симметрия спектров поглощения и излучения. Закон Вавилова. Флуоресценция и строение молекул. Аналитические возможности метода.

Электрохимические методы анализа. Кондуктометрия. Общая характеристика метода. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов. Подвижности ионов. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Кривые титрования. Факторы, влияющие на ход кривых титрования. Возможности метода, достоинства, недостатки. Примеры определений.

Потенциометрия. Определение метода. Используемые гальванические ячейки. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Классификация и основные характеристики ионоселективных электродов различных типов. Уравнение Никольского – Эйзенмана. Методы количественных определений и условия их применения. Прямая потенциометрия (рН-метрия, ионометрия).

Вольтамперометрические методы анализа. Классическая полярография, основы метода. Полярограммы их интерпретация. Современные направления развития вольтамперометрии. Амперометрическое титрование. Типы кривых титрования. Возможности, достоинства и недостатки методов, примеры практического использования.

Кулонометрический метод анализа. Прямая кулонометрия, сущность и характеристика метода. Расчет количества электричества, затраченного на электрохимическую реакцию. Принципиальная схема кулонометрической установки. Область применения. Кулонометрическое титрование. Особенности генерированного титранта. Способы индикации конечной точки титрования (визуальные и инструментальные). Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования. Практическое применение метода, его достоинства и недостатки.

Хроматографические методы. Теоретические основы хроматографических методов анализа. Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию фаз, по механизму разделения и способу оформления процесса. Взаимосвязь выходной кривой и изотермы сорбции в колоночной хроматографии, аналитический аспект этой зависимости. Коэффициент распределения и коэффициент разделения. Факторы, влияющие на скорость движения хроматографической зоны. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория хроматографии. Уравнение Ван-Деемтера. Критерии эффективности хроматографического процесса. Степень разделения и критерий селективности. Критерий разделения. Оптимизация процессов разделения веществ.

Газожидкостная хроматография. Общая характеристика метода. Принципиальная схема газового хроматографа. Методы идентификации веществ в газовой хроматографии. Линейные и логарифмические индексы удерживания. Корреляционные уравнения: связь параметров удерживания компонентов с их физико-химическими свойствами. Качественный анализ по логарифмическим индексам удерживания Ковача. Методы количественного анализа: метод абсолютной градуировки, метод нормировки, метод

внутреннего стандарта. Примеры практического использования газовой хроматографии.

Жидкостная хроматография. Классификация методов жидкостной хроматографии. Особенности ВЭЖХ. Принципиальная схема жидкостного хроматографа высокого давления. Типы детекторов в ВЭЖХ. Нормально-фазовый и обращено-фазовый варианты: сорбенты, элюенты, разделяемые вещества. Типы взаимодействия в ВЭЖХ: сорбент-вещество, сорбент-элюент, элюент-вещество. Влияние эффективности, селективности и емкости колонки на разделение анализируемых веществ. Методы идентификации веществ и количественного анализа в ВЭЖХ. Достоинства и недостатки ВЭЖХ. Ионообменная хроматография. Сущность и особенности метода. Константа ионного обмена. Изотермы ионного обмена. Коэффициент селективности. Синтетические ионообменные смолы. Классификация, синтез и свойства. Сорбционные ряды. Виды обменной емкости ионообменников. Выбор оптимальных условий ионообменного разделения веществ. Применение ионообменной хроматографии в аналитической химии и технологических процессах. Гель-хроматография. Подвижная и неподвижная фазы. Общее уравнение, описывающее процесс гель-хроматографии. Возможности гель-хроматографии. Примеры практического использования.

Раздел 3. Органическая химия

3.1. Строение органических веществ

3.1.1. Природа ковалентной связи. Предмет органической химии. Цели и особенности органической химии. Взаимосвязь органической химии с другими науками, значение для общества. Природа ковалентной связи. Формулы Льюиса. Формальный заряд. Атомные орбитали (АО). Типы перекрывания орбиталей. Принцип максимального перекрывания. Теория гибридизации АО. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) и форма молекул. Атомно-орбитальные модели. Полярность ковалентной связи. Индуктивный эффект заместителей. Делокализованная ковалентная связь, условия делокализации. Сопряжение, виды сопряжения. Способы изображения делокализованной ковалентной связи. Теория резонанса. Сверхсопряжение.

3.1.2. Кислоты и основания в органической химии. Кислоты и основания в органической химии. Теория Брэнстеда. Количественная оценка кислотности и основности. ОН-, СН- и NH-Кислоты. Электронные эффекты, влияющие на кислотность и основность органических соединений. Обобщенная концепция кислот и оснований Льюиса. Кислотно-основные реакции Льюиса. Промежуточные соединения и частицы органических реакций: донорно-акцепторные комплексы, ионные пары, карбокатионы, карбанионы, ион-радикалы. Количественное описание электронных эффектов заместителей. Понятие о σ , ρ -анализе. Реакционная серия. σ -Константы, их виды. Уравнения Гаммета и Тафта. Учёт стерического фактора.

3.2. Углеводороды

3.2.1. Алканы. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Конформации, способы изображения, сравнительная устойчивость. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности. Реакции алканов. Галогенирование метана. Механизм реакции. Теплоты отдельных стадий и суммарный тепловой эффект. Кинетика галогенирования метана. Энергетическая диаграмма реакции. Энергия активации. Переходное состояние. Реакции галогенирования гомологов метана: ориентация, реакционная способность, региоселективность. Ряд устойчивости алкильных радикалов. Другие радикальные (цепные и нецепные) реакции алканов. Реакция Коновалова, механизм реакции. Сульфохлорирование по Риду, механизм реакции.

3.2.2. Циклоалканы. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Конформации. Типы напряжений в циклах. Относительная устойчивость циклоалканов. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности. Конформации циклогексана. Экваториальные и аксиальные связи. Пространственная изомерия замещенных циклогексанов. Реакции циклоалканов. Особенности реакций малых циклов. Важнейшие представители: циклопропан, циклопентан, циклогексан, декалины, стероиды, адамантан.

3.2.3. Алкены. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное строение и пространственная изомерия алкенов. Электронное строение. Реакции алкенов. Реакции электрофильного присоединения алкенов: присоединение галогеноводородов, воды, галогенов; механизмы реакций. Реакция оксимеркурирования-демеркурирования, механизм реакции. Гидроборирование алкенов, механизм реакции. Влияние строения алкилборана на региохимию реакции. Трансформации алкилборанов в соединения других классов. Особенности получения спиртов через кислотно-катализируемое присоединение воды, оксимеркурирование-демеркурирование и гидроборирование с последующим окислением. Региоселективность реакций электрофильного присоединения. Правило Марковникова и его теоретическое объяснение. Свободнорадикальное присоединение бромоводорода (перекисный эффект Караша), механизм реакции. Реакции радикального замещения алкенов, протекающие с сохранением двойной связи: аллильное галогенирование, механизмы реакций. Озонолиз алкенов с последующим восстановлением, зависимость строения продуктов озонолиза от условий восстановления. Эпоксидирование алкенов (реакция Прилежаева). Син-дигидроксилирование алкенов: реакция Вагнера, реакция Криге, метод Майлса, реакция Вудворда; механизмы реакций. Окисление алкенов в присутствии солей палладия (Вакер-процесс). Гидроформилирование алкенов, получение спиртов и альдегидов.

3.2.4. Алкины. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика

реакционной способности. Реакции алкинов. СН-Кислотность терминальных алкинов, получение натриевых, литиевых, магниевых, медных и серебряных производных алкинов. Ацетилениды, строение и свойства. Реакции электрофильного присоединения, их механизмы и стереохимия. Нуклеофильное присоединение к алкинам, механизм реакции. Окисление алкинов. Стереоселективное восстановление алкинов: гетерогенное гидрирование алкинов и восстановление щелочными металлами в жидком аммиаке.

3.2.5. Алкадиены и полиены. Гомологический ряд. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Аллены. Понятие о строении и свойствах. Алкадиены с сопряженными двойными связями. Пространственное и электронное строение бута-1,3-диена. Характеристика связей. Сопряжение. Оценки энергии сопряжения. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности. Реакции алка-1,3-диенов. Особенности реакций присоединения: 1,2- и 1,4- (сопряженное) присоединение. Механизмы реакций. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к алкенам. Применение в промышленном синтезе. Понятие о натуральном и синтетическом каучуках. Важнейшие представители: бута-1,3-диен, циклопентадиен, циклоалкадиены, терпены, полиены, каротин. Понятие о перипциклических реакциях, их особенности и классификация. Циклоприсоединение. Циклодимеризация алкенов. Реакции Дильса-Альдера. Концепция граничных орбиталей. Объяснение особенностей протекания реакции Дильса-Альдера с позиции концепции граничных орбиталей. Использование реакции Дильса-Альдера для синтеза бициклических и полициклических соединений, *эндо*-правило.

3.2.6. Ароматические соединения. Особенности физических и химических свойств бензола. Современные представления о строении бензола. Ароматический характер бензола. Энергия сопряжения. Расчет молекулы бензола по методу МОХ: диаграмма энергетических уровней, энергии МО. Энергия делокализации π - электронов (энергия резонанса). Графические изображения π -МО. ВЗМО и НСМО бензола. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля. Графический метод построения диаграммы энергетических уровней ароматических соединений (метод Фроста). Небензоидные ароматические соединения, нейтральные молекулы и ионы. Соединения бензольного ряда. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности.

Реакции электрофильного замещения. Реакции бензола: нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу. Условия реакций. Стадии образования и строение электрофильных агентов. Мягкие и жесткие электрофилы. Механизм реакции $S_E2(Ar)$. Влияние заместителей в бензольном кольце на направление и скорость реакций электрофильного замещения: активирующие и

дезактивирующие *орто-/пара*-ориентанты, дезактивирующие *мета*-ориентанты. Понятие об *инсо*-замещении, *инсо*-ориентанты. Ориентирующее действие заместителей как отражение электронного строения σ -комплекса. Факторы парциальных скоростей. Другие факторы, влияющие на соотношение изомеров. Согласованная и несогласованная ориентация двух и более заместителей. Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление аренов по Бёрчу, механизм реакции; зависимость строения продукта восстановления от заместителя в бензольном кольце. Окисление алкилбензолов. Важнейшие представители: бензол, толуол, ксилолы, кумол, стирол.

3.3. Галогенопроизводные углеводородов и элементарноорганические соединения

3.3.1. Галогенопроизводные Классификация. Номенклатура. Алкил- и аллилгалогениды. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство, общая характеристика реакционной способности. Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома и элиминирования. Понятие нуклеофильности и основности реагентов. Амбидентные нуклеофильные реагенты. Бимолекулярный механизм нуклеофильного замещения (S_N2). Влияние отдельных факторов на реакционную способность галогенопроизводных: строение субстрата, характер уходящей группы, сила нуклеофильного реагента, природа растворителя. Стереохимия реакций S_N2 . Мономолекулярный механизм нуклеофильного замещения. Влияние отдельных факторов на реакционную способность галогенопроизводных: строение субстрата, природа нуклеофильного агента и растворителя. Стереохимия реакций S_N1 . Влияние растворителя на направление и скорость реакций нуклеофильного замещения.

Реакции элиминирования. β -Элиминирование. Механизмы E1 и E2. Бимолекулярный механизм отщепления (E2). Влияние отдельных факторов (структура субстрата, природа реагента и растворителя, температура) на реакционную способность галогеналканов. Стереохимия реакций E2. Направление реакций отщепления: правила Зайцева и Гофмана. Факторы, влияющие на направление реакций отщепления: устойчивость алкена и стерические эффекты. Конкуренция реакций S_N1 и E1, S_N2 и E2.

Винилгалогениды. Способы получения. Особенности связи углерод-галоген. Реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения, элиминирования, электрофильного присоединения.

Ароматические галогенопроизводные. Особенности связи углерод-галоген и реакции замещения галогена. Механизм замещения галогена в активированных галогенаренах ($S_N2(Ar)$ или механизм присоединения-отщепления). Практическое применение реакций $S_N2(Ar)$: реагент Сенгера (2,4-динитрофторбензол) в определении N-концевой аминоксилоты в пептидах. Неактивированные галогенопроизводные ароматических углеводородов; ариновый механизм замещения галогена (механизм

отщепления-присоединения). Электронное строение и способы генерации аринов.

3.3.2. Металлорганические соединения. Типы связей в элементарноорганических соединениях. Характеристика связей углерод-элемент в зависимости от положения элемента в Периодической системе элементов. Металлорганические соединения. Номенклатура. Способы получения литий- и магнийорганических соединений. Реакция Гриньяра, механизм. Строение реактивов Гриньяра и их реакции с соединениями, содержащими активный атом водорода: кислотами, спиртами, аминами. Реакции с карбонильными соединениями (диоксидом углерода, альдегидами, кетонами). Взаимодействие с нитрилами. Реакция Гриньяра с галогенидами различных элементов как метод получения элементарноорганических соединений. Применение литийорганических соединений в органическом синтезе.

Комплексы переходных металлов. Общая характеристика переходных металлов и лигандов. Строение. Типы превращения комплексов переходных металлов. Понятие о каталитическом цикле. Реакции Сузуки, Хека, Кумады, Соногаширы и Бушвальда-Хартвига. Метатезис олефинов. Их роль в катализе промышленно важных органических реакций и асимметрическом синтезе.

3.4. Кислород-содержащие производные углеводов

3.4.1. Спирты. Одноатомные спирты. Классификация и номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Водородные связи в спиртах, влияние на физические свойства. Потенциалы ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности. Химические свойства. ОН-Кислотность: образование алкоксидов, их строение и свойства. Основность и нуклеофильность спиртов и алкоксид-ионов: реакции алкилирования и ацилирования. Реакция этерификации, механизм реакции. Получение эфиров неорганических кислот. Реакции нуклеофильного замещения спиртов: особенности реакций S_N1 и S_N2 , реакционная способность, стереохимия, перегруппировки Вагнера-Меервейна и понятие о неклассических карбокатионах. Псевдогалогениды: образование мезитатов, тозилатов и трифлатов из спиртов, их строение и использование в органическом синтезе. Реакции элиминирования. Кислотно-катализируемая дегидратация: межмолекулярная дегидратация, внутримолекулярная дегидратация; механизмы, реакционная способность, направление отщепления. Правило Зайцева. Реакции спиртов с галогенидами фосфора и серы: механизмы и стереохимия. Взаимодействие спиртов с оксигалогенидами фосфора и серы. Влияние растворителя на направление реакции спиртов с хлористым тиоилом, механизмы реакций. Окисление спиртов. Взаимодействие спиртов с перманганатом калия и оксидом марганца (IV). Окисление спиртов.

3.4.2. Фенолы. Классификация и номенклатура. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности. Химические свойства. Реакции гидроксигруппы. Кислотность. Влияние заместителей в кольце на кислотность. Образование феноксидов, их

строение и свойства. Реакции алкилирования и ацилирования фенолов, механизм реакции. Реакции ароматического ядра: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, реакция Гаттермана, реакция Губена-Хеша, реакция Вильсмайера-Хаака. Реакция Кольбе, ее механизм и влияние различных факторов на ее результат. Реакция Реймера-Тимана. Взаимодействие с формальдегидом, механизм реакции. Гидрирование и окисление фенолов..

3.4.3. Простые эфиры и оксираны. Классификация и номенклатура. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Химические свойства. Основность. Реакции кислотного расщепления: механизмы и направление реакций расщепления. Окисление кислородом воздуха. Применение в органическом синтезе.

Пространственное и электронное строение этиленоксида. Химические свойства. Реакции с раскрытием эпоксидного кольца под действием различных нуклеофильных реагентов. Механизмы реакций и направление раскрытия кольца. Кислотный и основной катализ нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла. Применение в промышленном органическом синтезе.

3.4.4. Альдегиды и кетоны. Классификация и номенклатура. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности. Химические свойства. Основность. Реакции нуклеофильного присоединения: общий механизм, основной и кислотный катализ, стереохимия. Реакции присоединения O-нуклеофилов: воды, одноатомных и многоатомных спиртов, алкоксидов; механизмы реакций. Понятие о защитных группах альдегидов и кетонов: оксоланы, способы их синтеза, устойчивость в ходе синтеза и способы удаления. Присоединение S-нуклеофилов: гидросульфита натрия и тиолов; механизмы реакций. 1,3-Дитианы и их использование в синтезе альдегидов и кетонов. Концепция обращения полярности карбонильной группы. Присоединение C-нуклеофилов цианид-аниона, алкинид-ионов, металлоорганических соединений, илидов фосфора (реакция Виттига); механизмы реакций. Получение аллиловых и пропаргиловых спиртов. Реакции с N-нуклеофилами: аммиака, первичных и вторичных аминов, гидросиламина, гидразинов; механизмы реакций. Реакции с галогенонуклеофилами. Относительная реакционная способность альдегидов и кетонов.

СН-Кислотность и кето-енольная таутомерия. Енолизация. Реакции с участием α -водородных атомов. Реакции α -галогенирования, изотопного обмена и рацемизации; механизмы реакций, кислотный и основной катализ этих реакций. Енолят-ионы, их строение и способы генерирования. Двойственная реакционная способность енолят-ионов. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов, механизмы реакций. Альдольное присоединение и кротоновая конденсация: механизмы реакций, кислый и основной катализ. Перекрестная альдольная конденсация, ее особенности и недостатки. Направленная альдольная конденсация с использованием литиевых и кремниевых енолятов. Перекрестная альдольная конденсация ароматических

альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами (конденсация Кляйзена-Шмидта). Реакция Перкина, ее механизм. Аминометилирование альдегидов и кетонов (реакция Манниха), ее механизм. Реакция альдегидов и кетонов с α -галогенозамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского).

Реакции окисления: окисление реактивом Джонса, реактивом Толленса, соединениями марганца (VII). Окисление α -метиленовых групп альдегидов и кетонов диоксидом селена. Реакция Байера-Виллигера, ее механизм, влияние строения субстрата на результат реакции. Реакция Канниццаро, ее механизм. Перекрестная реакция Канниццаро. Восстановление альдегидов и кетонов с помощью комплексных гидридов (NaBH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4), особенности процесса, контроль хемоселективности восстановления в присутствии других функциональных групп. Стереохимия восстановления карбонильной группы в хиральных субстратах: правило Крама. Восстановление карбонильных соединений до алканов (восстановление по Клемменсену и по Кижнеру-Вольфу). Реакции ароматических альдегидов и кетонов с участием ароматического ядра. Применение в промышленном органическом синтезе.

3.4.5. Карбоновые кислоты и их функциональные производные. Одноосновные карбоновые кислоты. Классификация и номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Водородные связи в карбоновых кислотах. Физические свойства. Химические свойства. ОН-Кислотность. Зависимость между строением и кислотностью. *Орто*-эффект. Основность карбоновых кислот. Реакция этерификации, ее механизм. Взаимодействие с аммиаком, первичными и вторичными аминами, механизм реакций. Понятие о конденсирующих реагентах на примере *N,N'*-дициклогексилкарбодиимида, механизм процесса. Образование галогенангидридов, механизмы реакций. Реакции карбоновых кислот с участием α -углеродных атомов: α -галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому, механизм реакции. Восстановление. Реакции декарбоксилирования: электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование по Дюма и по Бородину-Хундиккеру, механизм реакции.

Функциональные производные, карбоновых кислот: галогенангидриды (ацилгалогениды), ангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы. Особенности пространственного и электронного строения. Кислотный и основной катализ в химии функциональных производных карбоновых кислот. Понятие о нуклеофильном катализе. Галогенангидриды. Способы получения. Взаимодействие с важнейшими N- и O-нуклеофилами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения – метод Гилмана для синтеза карбонильных соединений), механизмы реакций. Восстановление до альдегидов по Розенмунду-Зайцеву и при помощи комплексных гидридов.

Сложные эфиры. Способы получения. Гидролиз сложных эфиров в условиях кислого и основного катализа, механизмы процессов. Аммонолиз, механизм реакции. Переэтерификация, механизм реакции. Реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и

альдегидов. Сложноэфирная конденсация Кляйзена, ее механизм. Перекрестная конденсация Кляйзена. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров дикарбоновых кислот (конденсация Дикмана). Конденсация сложных эфиров с карбонильными соединениями. Ацилоиновая конденсация.

Ангидриды карбоновых кислот. Способы получения. Реакции ангидридов кислот. Кетен, получение и свойства.

Нитрилы. Способы получения. Кислый и щелочной гидролиз нитрилов, механизм процессов. Восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов. Взаимодействие с магнием- и литийорганическими соединениями. Кислотно-катализируемое взаимодействие нитрилов со спиртами (реакция Пиннера). Реакция нитрилов с ненасыщенными соединениями (реакция Риттера).

Амиды. Способы получения. Гидролиз, механизм реакции. Восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса, механизмы реакций.

Многоосновные карбоновые кислоты. Дикарбоновые кислоты жирного и ароматического ряда. Номенклатура. Способы получения. Физические и химические свойства. ОН-Кислотность. Образование функциональных производных. Реакции, протекающие при нагревании. Циклические ангидриды: получение, свойства. Применение дикарбоновых кислот в промышленном органическом синтезе.

1,3-Дикарбонильные соединения (малоновый эфир, ацетоуксусный эфир и его аналоги), их способы получения, строение, СН-кислотность. Еноляты эфиров: строение, реакции алкилирования, ацилирования, гидролиза, декарбоксилирования. Кислотное и кетонное расщепление ацетоуксусного эфира. Синтезы карбоновых кислот из малонового эфира. Получение кислот и кетонов из ацетоуксусного эфира. 1,3-Дикарбонильные соединения в реакции Михаэля. Реакции конденсации 1,3-дикарбонильных соединений с альдегидами (реакция Кнёвенагеля).

3.4.6. α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения. α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Химические свойства. Нуклеофильное присоединение к α,β -ненасыщенные карбонильным соединениям: 1,2-присоединение (прямое присоединение) и 1,4-присоединение (сопряженное присоединение, реакция Михаэля). Доноры и акцепторы Михаэля. Факторы, влияющие на тип присоединения: строение субстрата, строение реагента. Присоединение металлоорганических соединений: реактивов Гриньяра, литийорганических соединений и литийдиалкилкупратов. Прямое и сопряженное присоединение цианид-аниона, контроль условий процесса для выбора типа присоединения. Значение реакции Михаэля в органическом синтезе. Енаминный метод Сторка. Аннелирование по Робинсону, понятие о каскадных (домино) процессах.

3.5. Азот-содержащие производные углеводов

3.5.1. Нитросоединения. Классификация и номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Потенциалы

ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности. Химические свойства. Таутомерия первичных и вторичных алифатических нитросоединений. Причины подвижности атома водорода при α -углеродном атоме. СН-Кислотность первичных и вторичных нитроалканов и жирно-ароматических нитросоединений. Реакции со щелочами. Строение солей. Взаимодействие нитронат-ионов с карбонильными соединениями (реакция Анри). Ароматические нитросоединения. Реакции восстановления нитроаренов в кислой и щелочной средах. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения).

3.5.2. Амины. Классификация и номенклатура. Способы получения. Физические свойства. Пространственное и электронное строение. Потенциалы ионизации и электронное сродство; общая характеристика реакционной способности. Химические свойства. Строение и основность. Реакции с кислотами, строение солей, их номенклатура и свойства. Алкилирование и ацилирование; механизмы этих реакций. Четвертичные аммониевые соли и основания: получение, строение, свойства; расщепление четвертичных аммониевых оснований, направление реакций. Правило Гофмана. Енамины: алкилирование енаминов, сопряженное присоединение енаминов к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям. Реакции аминов с азотистой кислотой. Особенности реакций электрофильного замещения вароматических аминах (нитрование, галогенирование, сульфирование, формилирование).

3.5.3. Азо- и диазосоединения. Получение диазосоединений реакцией диазотирования: условия проведения реакции и механизм, природа нитрозирующего реагента; различия в устойчивости насыщенных и ароматических диазосоединений. Физические свойства. Пространственное и электронное строение ароматических диазосоединений в зависимости от рН среды, таутомерные превращения. Химические свойства. Реакции, протекающие с выделением азота: замещение diaзониевой группы на гидроксо-, алкоксигруппу, фтор, йод. Реакции радикального замещения diaзогруппы на хлор, бром, цианогруппу, нитрогруппу, водород. Реакции, протекающие без выделения азота: восстановление до арилгидразинов. Азосочетание. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Получение и применение азосоединений, азокрасители.

Раздел 4. Физическая химия

4.1. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия системы. Теплота и работа как формы передачи энергии. Формулировка первого начала термодинамики. Теплоемкость веществ. Теплоемкость идеальных газов, взаимосвязь c_p и c_v . Зависимость теплоемкости от температуры, степенные ряды. Тепловой эффект химического процесса. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ. Применение закона Гесса для вычисления тепловых эффектов химических и физико-химических

процессов. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры, уравнение Кирхгофа.

4.2. Второй закон термодинамики. Второе начало термодинамики, формулировки. Энтропия как критерий равновесия и направления самопроизвольного процесса в изолированных системах. Постулат Планка. Статистическая интерпретация второго начала термодинамики. Вычисление абсолютной энтропии вещества. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса как критерии направления и предела протекания процессов. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Расчёт изменения стандартных энергий Гиббса и Гельмгольца в химических реакциях при различных температурах. Химический потенциал компонента системы. Условия равновесия и самопроизвольного протекания процесса в системах переменного состава. Реальные газы. Химический потенциал реального газа. Фугитивность, коэффициент фугитивности.

4.3. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Термодинамическая и эмпирические константы химического равновесия. Способы выражения состава равновесной смеси, соотношения между эмпирическими константами равновесия K_p , K_c , K_x . Влияние температуры на константу химического равновесия. Уравнение изобары и изохоры химической реакции Вант-Гоффа. Интегрирование уравнения Вант-Гоффа. Методы расчёты констант химического равновесия.

4.4. Фазовое равновесие (однокомпонентные системы). Фаза, компонент, число степеней свободы. Правило фаз Гиббса. Диаграмма фазовых равновесий для однокомпонентной системы. Тройная и критические точки. Вывод и анализ уравнения Клайперона-Клаузиуса.

4.5. Растворы неэлектролитов. Классификации растворов. Парциальные молярные величины, уравнения Гиббса-Дюгема. Методы определения парциальных молярных величин. Идеальные растворы, закон Рауля. Химический потенциал компонента идеального раствора. Термодинамические функции смешения идеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, закон Генри. Неидеальные (реальные) растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закон Рауля. Активность и коэффициент активности. Термодинамические функции смешения для неиндивидуальных растворов. Стандартные состояния компонента раствора. Симметричная и несимметричная системы сравнения. Разбавленные растворы нелетучих веществ в летучих растворителях. Коллигативные свойства растворов. Осмос, осмотическое давление. Использование коллигативных свойств для определения молярной массы, степени диссоциации и ассоциации растворенного вещества. Уравнение Шредера.

4.6. Диаграммы фазового равновесия в бинарных системах. Диаграммы «P-X», «T-X», «состав пара-состав жидкости» для идеальных растворов. Законы Гиббса-Коновалова. Азеотропия. Правило рычага. Перегонка и ректификация. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Термический анализ системы с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов в твердой фазу, диаграммы плавкости.

4.7. Растворы электролитов. Проводники электрического тока I и II рода, ионная и электронная проводимость. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса. Сильные и слабые электролиты. Количественные характеристики диссоциации: степень диссоциации, константа диссоциации. Зависимость степени диссоциации от концентрации (разведения), температуры, природы растворителя. Закон разведения Оствальда. Причины диссоциации. Ассоциация и сольватация ионов.

Термодинамическое описание свойств растворов электролитов. Активности и коэффициенты активности ионов в растворе, средние ионные коэффициенты активности. Связь активности электролита со средней ионной активностью и концентрацией электролита. Ионная сила раствора. Правило ионной силы Льюиса-Рендела. Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Реальная и условная ионная атмосфера. Потенциал ионной атмосферы, радиус ионной атмосферы. Зависимость названных величин от ионной силы раствора, природы растворителя и температуры. Предельный закон Дебая-Хюккеля, первое, второе и третье приближения теории. Графическое представление экспериментальной и теоретических зависимостей $\lg \kappa_{\pm} = (f \sqrt{m})$ или $\lg \kappa_{\pm} = (f \sqrt{I})$. Неравновесные явления в растворах электролитов. Удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости, взаимосвязь между ними. Зависимость удельной и молярной электрической проводимости от концентрации раствора, температуры и природы растворителя. Скорость и подвижность (абсолютная скорость движения) ионов. Зависимость подвижности от свойств иона и природы растворителя. Взаимосвязь молярной электрической проводимости и подвижности ионов. Закон независимого движения ионов (закон Кольрауша). Предельные молярные электрические проводимости ионов. Соотношение величин λ_{+}^{∞} и λ_{-}^{∞} для различных ионов в водных растворах. Эстафетный механизм электропроводности ионов гидроксония и гидроксила. Числа переноса ионов. Электропроводность растворов сильных электролитов, уравнение корня квадратного Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффекты снижения электропроводности сильных электролитов с увеличением концентрации. Методика измерения электропроводности. Кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование.

4.8. ЭДС и электродные потенциалы. Электрохимические системы (цепи). Возникновение скачка потенциала на границе раздела проводников первого и второго рода. Двойной электрический слой. Электродвижущая сила гальванического элемента, условный электродный потенциал. Вывод и анализ уравнения Нернста, уравнение Гиббса-Гельмгольца для электрохимических систем. Классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные. Уравнения Нернста для

потенциала электродов различного вида. Типы гальванических элементов: химические, концентрационные, физические, с переносом, без переноса.

4.9. Формальная кинетика. Основные понятия формальной кинетики: скорость химической реакции, молекулярность, частный и общий порядок реакции. Основной постулат химической кинетики, константа скорости химической реакции. Реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков. Дифференциальные и интегральные методы нахождения порядка реакции. Сложные реакции, двухсторонние, параллельные и последовательные реакции первого порядка. Принцип лимитирующей стадии последовательной химической реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции, приближенное правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной форме. Теория активных соударений. Теория переходного состояния. Применение ТПС для описания ионных реакций в разбавленных жидких растворах.

4.10. Фотохимические и цепные реакции. Фотохимические реакции. Механизм активации. Первичные и вторичные фотохимические процессы. Фотофизические (деактивационные) процессы при поглощении излучения. Законы фотохимии, квантовый выход. Кинетика процессов, происходящих с участием фотовозбужденных молекул. Сенсibilизаторы. Цепные реакции, примеры реакций, протекающих по цепному механизму. Особенности и основные стадии цепных реакций. Линейный и квадратичный обрыв цепи. Звено цепи, длина цепи. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции. Кинетика неразветвленных цепных реакций, лимитирующая стадия неразветвленной цепной реакции. Стадии разветвленной цепной реакции. Стационарный и нестационарный режим течения реакции. Метод квазистационарных концентраций.

4.11. Катализ. Катализ, основные понятия и определения. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Селективность действия катализатора. Каталитическая активность, удельная каталитическая активность. Слитный и стадийный механизмы каталитических реакций. Энергетические диаграммы взаимодействия реагентов с катализатором. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Эффективная константа скорости реакции, катализируемой веществами с кислотно-основными свойствами. Гетерогенный катализ. Скорость гетерогенно-каталитической реакции. Типы гетерогенных катализаторов. Закон действующих поверхностей. Микрокинетика.

Раздел 5. Высокомолекулярные соединения

5.1. Введение. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений (ВМС): полимер, олигомер, мономер, основное повторяющееся звено, полимеризация, степень полимеризации; пространственные формы полимерных молекул: регулярные, стереорегулярные. Структурные формы полимерных молекул: линейные одно- и двухтяжные, макроциклические, циклоцепные, разветвленные и

сшитые. Молекулярный вес (молекулярная масса) полимеров (типы усреднения: среднечисловой, средневесовой, z-средний, средневязкостный).

5.2. Номенклатура и классификация полимеров

Рациональная номенклатура. Номенклатура регулярных линейных однотожных полимеров (ИЮПАК). Номенклатура сополимеров, основанная на их происхождении, и альтернативная номенклатура. Классификация полимеров. Классификация полимеров по реакциям образования (по происхождению) или по свойствам. Реакции образования макромолекул: цепные, ступенчатые, полимераналогичные; критерии отнесения.

5.3. Особенности молекулярного строения полимеров

Вращательный и изгибательный механизмы гибкости макромолекул; термодинамическая и кинетическая гибкости макромолекул и факторы, их определяющие. Пространственные формы полимерных молекул. Неоднородность высокомолекулярных соединений по молекулярным массам. Понятие о молекулярно-массовых распределениях (ММР). Тепловое движение в полимерах: кинетические элементы; понятие сегмента; количественная оценка гибкости. Гибкость циклоцепных полимеров. Кинетическая гибкость и факторы ее определяющие.

5.4. Растворы полимеров и методы определения молекулярных масс

Особенности свойств растворов высокомолекулярных — соединений. Химическая природа полимера и его особенность к растворению. Термодинамика растворов полимеров. Влияние различных факторов на термодинамику растворения. Основные положения теории растворов полимеров Флори-Хаггинса. Фазовое равновесие в растворах ВМС; θ -условия. Концентрированные растворы полимеров. Пластификация. Методы определения молекулярных масс. Фракционирование полимеров. Молекулярные параметры разветвленных полимеров и методы их определения. Определение параметров молекулярных сеток.

5.5. Цепные процессы образования макромолекул (полимеризация)

Методы инициирования цепных процессов — полимерообразования. Радикальная полимеризация. Инициаторы свободно-радикальной полимеризации; скорость инициирования. Рост цепи при радикальной полимеризации: активность мономера и радикала на его основе. Обрыв цепи при радикальной полимеризации. Кинетика радикальной полимеризации. Реакции передачи цепи. Термодинамические и энергетические характеристики радикальной полимеризации. Предельная температура, критическая концентрация мономера. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения; гель-эффект. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации. ММР в радикальной полимеризации. Методы осуществления радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии; эмульсионная полимеризация: механизм, кинетика. Ионная полимеризация. Общие закономерности ионной полимеризации; активные центры ионной полимеризации. Анионная полимеризация алкенов: виды инициирования; полимеризация неполярных мономеров в неполярных и полярных средах; особенности анионной

полимеризации полярных мономеров. Катионная полимеризация алкенов: иницирование протонными кислотами, солями карбония и комплексами кислот Льюиса. Ионная полимеризация мономеров по карбонильной группе и ненасыщенным связям ($C=M$, MCO). Ионнокоординационная полимеризация: гомогенные и гетерогенные катализаторы; наиболее вероятный механизм стереорегулирования; кинетика. Ионная полимеризация гетероциклов: строение гетероцикла и его способность к полимеризации; общее кинетическое описание. Цепная сополимеризация. Общие положения: дифференциальные уравнения сополимеризации; константы относительной активности сомономеров и методы их определения. Идеальная и чередующаяся сополимеризация. Радикальная сополимеризация; стерический и полярный эффект при радикальной сополимеризации; скорость процесса. Особенности катионной и анионной сополимеризации ненасыщенных мономеров. Сополимеризация гетероциклов.

5.6. Ступенчатые реакции синтеза полимеров (поликонденсация)

Мономеры, используемые в ступенчатых процессах синтеза макромолекул; реакционные центры, функциональность, возможность образования трехмерных полимеров и циклизация. Реакционная способность мономеров и олигомеров при поликонденсации. Равновесие в поликонденсационных процессах; константа равновесия и ее взаимосвязь с молекулярной массой. Образование реакционных центров. Стадии образования цепных молекул при поликонденсации. Кинетика поликонденсации с внешним и внутренним катализом. Методы осуществления радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии; эмульсионная полимеризация: механизм, кинетика. Методы осуществления радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии; эмульсионная полимеризация: механизм, кинетика. ММР в линейной поликонденсации. Побочные реакции на стадии роста цепей при поликонденсации. Стадия прекращения роста цепей в поликонденсации. Совместная поликонденсация мономеров различных типов. Трехмерная поликонденсация. Методы осуществления ступенчатых реакций синтеза полимеров: в расплаве, в растворе, эмульсионная, межфазная, твердофазная поликонденсация.

5.7. Химические реакции полимеров

Полимераналогичные превращения. Реакционная способность полимеров (полимерные эффекты): доступность функциональных групп, влияние соседних групп, конформационный, конфигурационный, электростатический, кооперативный и надмолекулярный эффекты. Циклизация при полимераналогичных превращениях. Особенности полимераналогичных превращений трехмерных полимеров. Реакции деструкции и сшивания макромолекул. Превращение полимеров при нагревании, окислении и действии излучений.

5.8. Особенности упорядоченного состояния высокомолекулярных соединений

Мезоморфные состояния низкомолекулярных тел. Глобулярные кристаллы полимеров. Лиотропные жидкие кристаллы ВМС. Особенности

кристаллизации полимеров. Кинетика кристаллизации; уравнение Аврами. Особенности физических свойств кристаллических полимеров. Механические и термомеханические свойства кристаллических полимеров. Термотропные жидкие кристаллы ВМС. Жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в основной и боковой цепях.

5.9. Физические (релаксационные) состояния полимеров

Три физических состояния линейных аморфных полимеров и критерии для их определения. Природа и особенности высокоэластичности. Релаксационные механические свойства полимеров: ползучесть, релаксация напряжения, упругий гистерезис. Механические модели аморфных полимеров. Стеклообразное состояние ВМС. Вязкотекучее состояние полимеров.

Раздел 6. Коллоидная химия

6.1. Определение, основные понятия коллоидной химии.

Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Классификации дисперсных систем. Коллоидная химия и химическая технология, охрана окружающей среды. Коллоидная химия – наноматериалы и нанотехнологии.

6.2. Термодинамика поверхностных явлений.

Основы термодинамики поверхностного слоя. Основные отличия свойств поверхностного слоя от свойств объемных фаз.

Поверхностное натяжение и адсорбция. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

Адгезия, смачивание и растекание жидкостей. Основные понятия, количественные характеристики адгезии, смачивания и растекания.

Дисперсность и термодинамические свойства тел.

6.3. Адсорбция.

Адсорбция на идеально гладкой поверхности. Закон Генри. Теория Ленгмюра, теория БЭТ.

Адсорбция на пористых адсорбентах. Теории адсорбции на переходнопористых и микропористых адсорбентах. Уравнения Кельвина и Дубинина-Радушкевича.

Адсорбция из растворов. Уравнение Шишковского. Строение адсорбционных пленок ПАВ. Понятие о поверхностном давлении. Весы Ленгмюра.

6.4. Электроповерхностные свойства дисперсных систем.

Строение двойного электрического слоя (ДЭС). Понятие об электрокинетическом (дзета)-потенциале. Электрокинетические явления.

6.5. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

Броуновское движение. Понятие о среднеквадратичном сдвиге. Агрегативная и седиментационная устойчивость. Седиментационный анализ. Седиментационно-диффузионное равновесие.

6.6. Лиофильные дисперсные системы.

Лиофильные дисперсные системы на примере мицеллярных растворов ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

6.7. Лиофобные дисперсные системы.

Примеры лиофобных дисперсных систем. Коагуляция в лиофобных дисперсных системах. Механизмы электролитной коагуляции. Основы теории ДЛФО.

6.8. Методы получения дисперсных систем.

Диспергирование и конденсация. Эффект Ребиндера. Свободная энергия образования зародыша новой фазы.

6.9. Структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем.

Основные понятия реологии. Реологические модели идеальных тел. Классификация дисперсных систем по реологическим свойствам. Кривые течения дисперсных систем с коагуляционной структурой. Методы измерения вязкости.

Раздел 7. Радиохимия.

7.1. Особенности поведения радионуклидов в растворах больших разведений в процессах сокристаллизации, адсорбции и коллоидообразования

Поведение радионуклидов в растворах больших разведений. Классификация процессов соосаждения. Изотопные, специфические и неспецифические носители и области их применения.

7.2. Основные закономерности сокристаллизации.

Изоморфная и изодиморфная сокристаллизация. Основные закономерности сокристаллизации. Распределение микрокомпонента между фазами. Константа Хлопина. Коэффициент кристаллизации D . Линейный и логарифмический законы распределения, условия сокристаллизации. Факторы, влияющие на коэффициент кристаллизации. Образование смешанных кристаллов Гримма. Понятие об аномально смешанных кристаллах.

7.3 Адсорбционные процессы в радиохимии.

Адсорбция на ионных кристаллах. Первичная обменная адсорбция. Первичная потенциалобразующая адсорбция и вторичная обменная адсорбция. Их закономерности. Уравнение Ратнера и следствия из него. Адсорбция на стекле и бумажных фильтрах. Значение адсорбционных явлений в радиохимии. Применение неспецифических носителей. Экспериментальные методы разграничения различных механизмов соосаждения.

7.4. Коллоидообразование в радиохимии.

Истинные и псевдоколлоиды. Условия их образования, свойства и методы исследования: диализ, ультрафильтрация, центрифугирование, диффузия, радиография и др.

7.5. Роль изотопного обмена в радиохимии.

Изотопный обмен. Механизм и кинетика изотопного обмена. Идеальный изотопный обмен и его закономерности. Роль изотопного обмена в радиохимии.

7.6. Электрохимические особенности в радиохимии.

Электрохимические методы выделения радионуклидов. Критический потенциал выделения и методы его определения. Применимость уравнения Нернста в растворах 8 больших разведений. Теория Гайсинского. Использование электрохимических методов в радиохимии.

7.7. Хроматография в радиохимии.

Классификация хроматографических процессов по механизмам. Адсорбционная хроматография радиоактивных веществ. Ионообменная хроматография. Классификация ионитов и их основные физико-химические свойства: обменная емкость, механическая прочность, химическая и радиационная устойчивость, набухаемость и др. Кинетика ионного обмена. Определение полной обменной емкости радиохимическим методом. Равновесие при ионном обмене. Селективность ионитов. Изотермы сорбции и хроматографические зоны. Элюентный метод ионообменной хроматографии, его закономерности. Вытеснительный метод. Применение ионообменной хроматографии в радиохимии.

7.8. Экстракция в радиохимии.

Экстракция, основные понятия и определения. Изотерма экстракции и закон Бертелло-Нернста. «Физическое» распределение. Классификация систем с химическим взаимодействием. Экстракция нейтральными органическими веществами. Образование координационных соединений (сольватов). Константа экстрагирования. Определение состава экстрагируемых соединений. Гидратно-сольватный механизм. Экстракция органическими основаниями и их солями. Константы экстрагирования: извлечение кислот, анионный обмен, экстракция металлов. Влияние высаливателей. Экстракция органическими кислотами и их солями. Типы экстрагентов. Реакция экстрагирования, рН полувыделения. Применение экстракции в радиохимии.

Ра

7.9. Основы метода «меченых» атомов.

Общие положения метода «меченых» атомов. Применение радионуклидов в качестве «меченых» атомов. Выбор изотопов, их

радиохимическая чистота, расчет необходимой активности. Синтез меченых соединений.

7.10. Радиоаналитические методы.

Радиоактивационный анализ, изотопное разведение, радиометрическая корректировка, радиометрическое титрование. Их достоинства и недостатки. Применение субстехиометрического выделения.

7.11. Применение радионуклидов в физико-химических исследованиях

Метод радиоактивных индикаторов. Радионуклиды как изотопные метки. Принципы применения и возможные ограничения. Изотопная геохимия. Космогенные радионуклиды. Радиоуглеродное датирование. Применение радионуклидов в аналитической химии. Активационный анализ. Применение радиоактивных индикаторов в неорганической и физической химии: определение произведения растворимости, определение давления насыщенных паров, определение коэффициентов диффузии и самодиффузии в твердых телах и в жидкостях.

5. Критерии оценки.

Вопросы по научной специальности оцениваются в 70 баллов. Ответы на дополнительные вопросы оцениваются в 30 баллов.

Шкала оценивания

Ответ на вопросы билета	Полное соответствие содержания ответа вопросу в экзаменационном билете, присутствует ясность, четкость и логика изложения. Поступающий показывает владение понятийным аппаратом, выводы аргументированы, высокий уровень владения материалом, показывает знание смежных вопросов.	Соответствие содержания ответа вопросу в экзаменационном билете, присутствует ясность, четкость и логика изложения. Поступающий показывает владение понятийным аппаратом, выводы не полностью аргументированы, высокий уровень владения материалом, показывает знание смежных вопросов.	Не полное соответствие содержания ответа вопросу в экзаменационном билете. Поступающий показывает недостаточное владение понятийным аппаратом, выводы частично аргументированы, низкий уровень владения материалом, недостаточно показывает знание смежных вопросов.	Не полное соответствие содержания ответа вопросу в экзаменационном билете, отсутствует ясность, четкость и логика изложения. Поступающий показывает слабое владение понятийным аппаратом, выводы не аргументированы, низкий уровень владения материалом, не показывает знание смежных вопросов.
Количество баллов	61-70	46-60	21-45	0-20

Ответ на дополнительные вопросы	Исчерпывающие и обоснованные ответы на вопросы, абитуриент демонстрирует глубокие теоретические знания, умение сравнивать и оценивать различные научные подходы, пользоваться современной научной терминологией	Полные, достаточно глубокие и обоснованные ответы на вопросы, поставленный экзаменационной комиссией, абитуриент демонстрирует хорошие знания, умение пользоваться современной научной терминологией.	В целом правильные ответы на вопросы, поставленный экзаменационной комиссией, при этом поступающий недостаточно аргументирует ответы	Демонстрирует непонимание основного содержания теоретического материала, поверхностность и слабую аргументацию суждений или допущены значительные ошибки.
Количество баллов	21-30	11-20	6-10	0-5

6. Примерный перечень вопросов для экзамена (избранные вопросы по специальной дисциплине)

1.4.1. Неорганическая химия

1. Современная формулировка периодического закона, структура Периодической системы химических элементов. Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности. Периодичность изменения свойств простых веществ, оксидов и гидроксидов.

2. 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.

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

4. Понятие о природе химической связи. Ионная связь. Ионная модель строения кристаллов, образование ионных кристаллов как результат ненаправленности и ненасыщаемости ион-ионных взаимодействий.

Межмолекулярное взаимодействие – ориентационное, индукционное и дисперсионное. Водородная связь, ее природа.

5. Основные понятия координационной теории. Классификация, номенклатура комплексных соединений. Природа химической связи в комплексных соединениях. Основные положения теории кристаллического поля (ТКП). Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом

поле. Энергия расщепления и энергия спаривания. Спектрохимический ряд лигандов.

6. Термодинамическая система, параметры и функции состояния системы. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и ее изменение при химических и фазовых превращениях. Энтальпия. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Теплота и энтальпия образования. Закон Гесса. Энергии химических связей. Теплоемкость, уравнение Кирхгофа.

7. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия и ее физический смысл, уравнение Больцмана. Стандартная энтропия. Энергия Гиббса. Направление химических процессов, критерии самопроизвольного протекания реакций. Энтропийный и энтальпийный факторы протекания реакций.

8. Скорость химической реакции, ее зависимости от природы и концентрации реагентов, температуры. Порядок реакции. Константы скорости и ее зависимость от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и понятие об активированном комплексе. Обратимые реакции. Закон действующих масс. Влияние катализатора на скорость реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Понятие о цепных и колебательных реакциях.

9. Современные представления о природе растворов. Теория электролитической диссоциации. Ионное произведение воды и его зависимость от температуры. Водородный показатель pH, шкала pH. Обратимый и необратимый гидролиз в водных растворах.

10. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Зависимость степени электролитической диссоциации от концентрации, температуры, природы растворителя, посторонних электролитов. Закон разбавления Оствальда. Связь константы диссоциации с энергией Гиббса.

11. Растворимость и ее определение. Ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные растворы. Динамическое равновесие в насыщенных водных растворах малорастворимых сильных электролитов и факторы, его смещающие. Произведение растворимости (ПР). Связь ПР с энергией Гиббса.

12. Электрохимические свойства растворов. Сопряженные окислительно-восстановительные пары. Электродный потенциал. Окислительно-восстановительные реакции и их направление. Уравнение Нернста. Диаграммы Латимера и Фроста. Электролиз.

13. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов. Изотонический коэффициент. Закон Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия, осмос.

14. Химия s-элементов. Положение s-элементов в Периодической системе, особенности электронной конфигурации. Характерные степени окисления. Водород, гелий и их место в Периодической системе. Способы получения металлов s-элементов и их химические свойства.

15. Химия p-элементов. Положение p-элементов в Периодической системе. Особенности электронной конфигурации. Характерные степени

окисления. Металлы, неметаллы, металлоиды среди p-элементов. Элементы групп IIIA (13) и IVA (14). Способы получения элементов и их химические свойства.

16. Химия p-элементов. Элементы групп VA (16) и VIA (17). Характерные степени окисления этих элементов. Общая характеристика элементов. Особенности химии простых веществ и соединений элементов указанных групп. Способы получения элементов и их химические свойства.

17. Химия p-элементов. Элементы групп VIIA, VIIIA. Общая характеристика элементов группы. Особенности химии простых веществ и соединений элементов указанных групп.

18. Химия d-элементов. Положение d-элементов в Периодической системе. Электронное строение и характерные 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 групп VIB (6) и VIIB (7). Способы получения элементов и их химические свойства.

19. Химия f-элементов. Общая характеристика f-элементов. Особенности строения электронных оболочек атомов. Характерные степени окисления. Лантанидное и актиноидное сжатие. Сходство и различие лантаноидов и актиноидов. Способы получения элементов и их химические свойства.

1.4.2. Аналитическая химия

1. Задачи аналитической химии. Элементный, фазовый, функциональный анализ. Основные метрологические характеристики методов количественного химического анализа: чувствительность, точность и прецизионность, избирательность, экспрессность. Случайная и систематическая погрешности. Правильность результатов химического анализа и способы ее оценки.

2. Основные типы реакций, применяемых в аналитической химии (кисотно-основные, окислительно-восстановления, комплексообразования, осаждения). Состояние ионов в растворе. Константы равновесия: термодинамические, концентрационные, условные. Факторы, влияющие на химическое равновесие.

3. Равновесия аналитически важных протолитических систем. Константы кислотности, основности, их взаимосвязь. Вычисление pH растворов. Химические и физико-химические методы определения pH растворов.

4. Буферные растворы, используемые в химическом анализе, их состав, свойства, расчет pH. Буферная емкость, область буферирования, применение в аналитической химии.

5. Равновесия в реакциях комплексообразования. Константы равновесия процесса комплексообразования: ступенчатые, общие, условные. Неорганические и органические лиганды. Применение реакций комплексообразования в качественном анализе и для маскирования ионов.

6. Титриметрические методы анализа. Принцип титриметрии. Расчеты в титриметрии. Способы титрования. Титрование и его этапы. Графическое изображение процесса титрования. Виды кривых титрования. Скачок титрования, точка эквивалентности (ТЭ), конечная точка титрования (КТТ). Первичные и вторичные стандарты.

7. Сущность метода кислотно-основного титрования. Расчет и построение рН –кривых кислотно-основного титрования. Способы идентификации КТТ. Кислотно-основные индикаторы, механизм изменения окраски индикатора. Индикаторные ошибки. Правило выбора индикатора по теоретическим кривым титрования.

8. Окислительно-восстановительное титрование. Принцип метода и его практическое использование. Окислительно-восстановительный потенциал, факторы, влияющие на его величину. Кривые окислительно-восстановительного титрования. Факторы, влияющие на величину скачка кривой титрования. Индикация КТТ химическими и физико-химическими методами.

9. Перманганатометрия. Характеристика метода, условия проведения определений. Вещества, определяемые перманганатометрическим методом. Достоинства и недостатки метода. Примеры практического использования методов окисления-восстановления в анализе неорганических и органических веществ.

10. Комплексометрическое титрование. Особенности реакции комплексообразования ионов металлов с ЭДТА. Выбор оптимальных условий комплексометрического титрования. Кривые комплексометрического титрования. Металлоиндикаторы, сущность их действия. Аналитические возможности комплексометрического титрования.

11. Равновесия в гетерогенных системах. Произведение растворимости, растворимость, факторы, влияющие на растворимость. Гравиметрический анализ. Механизм образования осадков. Факторы, влияющие на полноту осаждения. Теоретическое обоснование выбора оптимальных условий осаждения кристаллических и аморфных осадков. Осадительное титрование.

12. Классификация спектральных методов анализа. Атомная и молекулярная спектроскопия. Абсорбционные и эмиссионные методы анализа. Теоретические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа. Спектральные приборы и способы регистрации спектра (визуальный, фотографический и фотоэлектрический).

13. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия: общая характеристика метода. Поглощение электромагнитных волн свободными атомами. Блок-схема прибора, источники монохроматического излучения. Способы атомизации пробы. Сравнение аналитических характеристик методов атомной абсорбции и атомной эмиссии.

14. Молекулярная спектроскопия. Поглощение электромагнитного излучения молекулами. Электронные переходы и спектры поглощения молекул. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Аппаратура для спектро- и фотометрических измерений. Методы спектрофотометрического титрования.

15. Турбидиметрический и нефелометрический методы анализа. Рассеяние света дисперсными частицами. Связь оптической плотности с концентрацией. Коэффициент мутности раствора. Уравнение Рэлея.

16. Люминесцентные методы анализа. Флуоресценция и фосфоресценция. Применение энергетической диаграммы Яблонского при рассмотрении синглет-синглетных и синглет-триплетных электронных переходов. Квантовый и энергетический выходы, интенсивность флуоресценции. Связь строения молекулы органического соединения с его способностью к флуоресценции. Закон Вавилова.

17. Кондуктометрия. Общая характеристика метода. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов. Подвижности ионов. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Возможности методов, достоинства, недостатки.

18. Потенциометрия. Определение метода. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Классификация и основные характеристики ионоселективных электродов различных типов. Уравнение Никольского – Эйзенмана. Прямая потенциометрия: рН-метрия, ионометрия.

19. Вольтамперометрические методы анализа. Классическая полярография, основы метода. Современные направления развития вольтамперометрии. Амперометрическое титрование. Типы кривых титрования. Возможности, достоинства и недостатки методов, примеры практического использования.

20. Кулонометрический метод анализа. Прямая кулонометрия, сущность и характеристика метода. Кулонометрическое титрование. Способы индикации конечной точки титрования (визуальные и инструментальные). Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования.

21. Теоретические основы хроматографических методов анализа. Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию фаз, по механизму разделения и способу оформления процесса. Взаимосвязь выходной кривой и изотермы сорбции в колоночной хроматографии. Коэффициент распределения и коэффициент разделения.

22. Факторы, влияющие на скорость движения хроматографической зоны. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория хроматографии. Уравнение Ван-Деемтера. Критерии эффективности хроматографического процесса. Степень разделения и критерий селективности. Критерий разделения. Оптимизация процессов разделения веществ.

23. Газожидкостная хроматография. Принципиальная схема хроматографа, методы идентификации веществ. Линейные и логарифмические индексы удерживания. Качественный анализ по логарифмическим индексам удерживания Ковача. Методы количественного анализа: метод абсолютной градуировки, метод нормировки, метод внутреннего стандарта. Примеры практического использования газовой хроматографии.

24. Классификация методов жидкостной хроматографии. Особенности ВЭЖХ. Принципиальная схема жидкостного хроматографа высокого

давления. Типы детекторов в ВЭЖХ. Нормально-фазовый и обращено-фазовый варианты: сорбенты, элюенты, разделяемые вещества. Методы идентификации веществ и количественного анализа в ВЭЖХ, примеры практического использования.

25. Ионообменная хроматография. Константа и изотермы ионного обмена. Коэффициент селективности. Синтетические ионообменные смолы. Виды обменной емкости ионообменников. Выбор оптимальных условий ионообменного разделения веществ. Применение ионообменной хроматографии в аналитической химии и технологических процессах.

1.4.3. Органическая химия

1. Природа ковалентной связи. Дублет-октетный принцип Льюиса. Гибридизация атомных орбиталей и форма органических молекул.

2. Электронные эффекты и теория резонанса в органической химии.

3. Донорные и акцепторные заместители. Привести примеры их влияния на направление реакций.

4. Кислоты и основания по теории Брэнстеда. Примеры их кислотно-основного взаимодействия. Определение смещения равновесия.

5. Кислоты и основания Льюиса. Примеры кислотно-основных реакций Льюиса.

6. Механизмы радикальных реакций алканов их особенности.

7. Что такое оптическая активность? Абсолютная и относительная конфигурации хиральных молекул. Привести примеры.

8. Энантимеры и диастереомеры. Способы их изображения и обозначения. Стереоиomerия в химических реакциях.

9. Реакции циклоприсоединения (Дильса-Альдера) и электроциклические реакции. Основные положения и механизмы реакций.

10. Механизмы реакций гидрогалогенирования и гидратации алкенов. Правило Марковникова и его теоретическое обоснование. Реакции оксимеркурирования.

11. Получение наименее замещённых спиртов из алкенов по реакции гидроборирования. Механизмы реакций

12. Радикальное присоединение и замещение в алкенах. Механизмы реакций.

13. Электрофильное и нуклеофильное присоединение в алкинах. Механизмы реакций.

14. Электрофильное присоединение к сопряжённым диенам. Механизмы реакций, влияние температуры на соотношение продуктов.

15. Особенности электрофильного замещения в ароматическом ряду. Ориентирующее влияние заместителей, механизм реакций.

16. Бимолекулярное и мономолекулярное нуклеофильное замещение. Особенности механизмов. Примеры. Стереохимия.

17. Мономолекулярное и бимолекулярное элиминирование в спиртах и галогенопроизводных.

18. Нуклеофильное замещение галогена в активированных галогенаренах.

19. Нуклеофильное замещение галогена в неактивированных галогенаренах.

20. Реактив Гриньяра и литийорганические соединения. Реакции нуклеофильного присоединения.

21. Сравнение кислотно-основных и нуклеофильных свойств спиртов, фенолов и карбоновых кислот.

22. Кето-енольная таутомерия. Реакции енольных форм.

23. Химические свойства спиртов и фенолов.

24. Химические свойства карбонильных соединений.

25. Альдольно-кетоновая конденсация. Перекрестная конденсация (Кляйзена-Шмидта). Кислотный и основной катализ. Механизмы реакций.

26. Методы получения и химические свойства карбоновых кислот и их производных. Механизмы реакций нуклеофильного присоединения.

27. Реакции, идущие с образованием и разрывом связей C-C. (Примеры увеличения и уменьшения углеродной цепи)

28. C-H кислотность нитро соединений. Пример реакции.

29. Амины как нуклеофилы в реакциях замещения и присоединения. Расщепление четвертичных оснований по Гофману. Механизмы реакций.

30. Реакция диазотирования. Особенности механизма. Побочные реакции при различных значениях pH-среды.

31. Реакция солей диазония. Механизмы реакций солей диазония с выделением азота и азосочетания.

1.4.4. Физическая химия

1. I закон термодинамики. Теплота и работа как формы передачи энергии. Внутренняя энергия и энтальпия системы. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные параметры.

2. Химическое равновесие. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа. Химическое сродство. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары и изохоры химической реакции Вант-Гоффа. Методы расчета термодинамической константы равновесия.

3. II закон термодинамики. Формулировка второго начала термодинамики. Изменение энтропии в процессах с идеальным газом. Изменение энтропии при химических реакциях. Изменение энтропии при обратимых фазовых переходах первого рода.

4. Третье начало термодинамики. Тепловая теорема Нернста и постулат Планка. Расчет абсолютных значений энтропии. Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики.

5. Электрохимические системы. Двойной электрический слой. Электрод, электродный процесс. Типы электрохимических систем. Электродвижущая

сила гальванического элемента, электродный потенциал. Вывод и анализ уравнения Нернста.

6. Кинетика химических реакций. Основные понятия и определения формальной кинетики: скорость химической реакции, молекулярность, кинетическая кривая и кинетическое уравнение. Константа скорости и порядок реакции. Реакции нулевого, первого, второго, n-го порядков. Методы определения порядка реакции.

7. I закон термодинамики. Тепловой эффект химического процесса. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ. Термохимия. Закон Гесса. Экспериментальные методы определения тепловых эффектов химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры, уравнение Кирхгофа.

8. II закон термодинамики. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии направления и предела протекания процессов. Зависимости энергии Гиббса и энергии Гельмгольца от естественных переменных. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Расчет изменения стандартных энергий Гиббса и Гельмгольца в химических реакциях при различных температурах.

9. II закон термодинамики. Химический потенциал компонента системы. Условия равновесия и самопроизвольного протекания процесса в системах переменного состава. Свойства химического потенциала. Химический потенциал идеального газа. Реальные газы. Химический потенциал реального газа. Фугитивность, коэффициент фугитивности.

10. Кинетика химических реакций. Кинетика сложных реакций. Принцип независимости элементарных реакций. Обратимые реакции. Параллельные реакции. Последовательные реакции. Лимитирующая стадия процесса. Квазиравновесные стадии процесса.

11. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Термодинамическая (стандартная) и эмпирическая константы химического равновесия. Способы выражения состава равновесной смеси, соотношения между эмпирическими константами равновесия K_p , K_c , K_x . Влияние температуры на константу химического равновесия.

12. Катализ. Основные понятия и определения. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Селективность действия катализатора.

13. Фотохимические реакции. Взаимодействие света с веществом. Механизм активации. Закономерности фотохимических реакций, квантовый выход. Сенсibilизированные реакции. Фотосинтез.

14. Диаграммы фазового равновесия в бинарных системах. Диаграммы "P-X", "T-X", "состав пара-состав жидкости" для идеальных растворов. Азеотропы. Законы Гиббса-Коновалова. Разделение растворов методом дистилляции и ректификации.

15. Растворы неэлектролитов. Коллигативные свойства разбавленных растворов. Относительное понижение давления пара растворителя. Понижение температуры начала замерзания раствора. Повышение температуры начала кипения растворов. Осмос, осмотическое давление.

16. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Фаза, компонент, число степеней свободы. Правило фаз Гиббса. Типы фазовых переходов. Диаграмма фазовых равновесий для однокомпонентной системы. Тройная и критические точки. Уравнение Клапейрона. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

17. Растворы электролитов. Основные положения теории электролитической диссоциации. Теория активности растворов электролитов. Коэффициенты активности электролита и ионов в растворе, средние ионные коэффициенты активности. Правило ионной силы.

18. Растворы неэлектролитов. Идеальные растворы, закон Рауля. Химический потенциал компонента идеального раствора. Термодинамические функции смешения идеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, закон Генри.

19. Растворы неэлектролитов. Классификации растворов. Парциальные мольные величины, уравнения Гиббса-Дюгема. Методы определения парциальных мольных величин.

20. Формулировка первого начала термодинамики. Теплоемкость веществ. Теплоемкость идеальных газов, взаимосвязь c_p и c_v . Зависимость теплоемкости от температуры.

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

1. Классификация полимеров по строению, происхождению, форме макромолекул. Термопласты и реактопласты. Тактические (стереорегулярные) полимеры.

2. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений (ВМС): полимер, олигомер, мономер, основное повторяющееся звено, полимеризация, степень полимеризации; пространственные формы полимерных молекул: регулярные, стереорегулярные.

3. Структурные формы полимерных молекул: линейные одно- и двухтяжные, макроциклические, циклоцепные, разветвленные и сшитые. Молекулярный вес (молекулярная масса) полимеров (типы усреднения: среднечисловой, средневесовой, z -средний, средневязкостный).

4. ММР полимеров. Параметр полидисперсности. Связь ширины ММР со свойствами полимерных образцов.

5. Механизмы гибкости полимерных цепей. Сегмент Куна. Модели полимерных цепей. Количественные характеристики термодинамической гибкости полимерных цепей. Кинетическая гибкость полимерных цепей.

6. Особенности растворов полимеров. Коллигативные свойства растворов полимеров. Основные положения теории Флори – Хаггинса. Второй вириальный коэффициент и параметр Хаггинса. Термодинамическое качество растворителей. Фазовое разделение в растворах полимеров. θ -условия.

7. Методы определения среднечисловых и средневесовых молекулярных масс полимеров. Осмометрия, ГПХ, светорассеяние.

8. Вязкость растворов полимеров. Связь вязкости растворов полимеров с их концентрацией и молекулярной массой растворенных макромолекул. Концентрированные растворы полимеров.

9. Радикальная полимеризация. Механизм реакции. Кинетические закономерности. Количественные подходы к оценке среднечисловой молекулярной массы полимеров, образующихся при радикальной полимеризации.

10. Механизмы обрыва цепи в радикальной полимеризации. Особенности радикальной полимеризации, протекающей до глубоких конверсий. Гель-эффект.

11. Катионная полимеризация. Механизм реакции. Кинетические закономерности. Количественные подходы к оценке среднечисловой молекулярной массы полимеров, образующихся по катионному механизму.

12. Анионная полимеризация. Механизм реакции. Кинетические закономерности. Количественные подходы к оценке среднечисловой молекулярной массы полимеров, образующихся по анионному механизму с обрывом материальной цепи.

13. Процессы обрыва и передачи цепи. Влияние передачи цепи на молекулярную массу образующихся полимеров и скорость полимеризации.

14. Живущая полимеризация. Критерии процессов живущей полимеризации. Скорость живущей полимеризации и молекулярная масса образующихся полимеров. Распределение Пуассона.

15. Закономерности эквимолярной поликонденсации. Уравнение Карозерса. Точка гелеобразования. Условия, необходимые для получения полимеров по реакциям поликонденсации.

16. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Связь константы равновесия и максимальной молекулярной массы образующихся полимерных продуктов. Удаление низкомолекулярного продукта как способ увеличения молекулярной массы поликонденсационных полимеров.

17. Кинетика поликонденсации на примере синтеза сложных полиэфиров. Внешний катализ и самокатализируемое образование сложных полиэфиров.

18. Способы проведения полимеризации.

19. Способы проведения поликонденсации.

20. Полимераналогичные превращения. Реакционная способность полимеров (полимерные эффекты): доступность функциональных групп, влияние соседних групп, конформационный, конфигурационный, электростатический, кооперативный и надмолекулярный эффекты. Циклизация при полимераналогичных превращениях. Особенности полимераналогичных превращений трехмерных полимеров.

21. Реакции деструкции и сшивания макромолекул. Превращение полимеров при нагревании, окислении и действии излучений.

22. Релаксационные состояния аморфных полимеров.

23. Фазовые состояния полимеров. Особенности кристаллизации полимеров.

24. Термомеханическая кривая аморфных полимеров. Температура стеклования и температура текучести полимеров. Особенности термомеханических кривых сшитых полимеров.

25. Особенности упорядоченного состояния полимеров. Мезоморфное состояние веществ. Кристаллические полимеры

26. Вязкотекучее состояние полимеров. Закон течения полимеров.

1.4.10. Коллоидная химия

1. Поверхностное и межфазное натяжение: термодинамическое определение, физический смысл, влияние природы взаимодействующих фаз. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

2. Адсорбция. Метод избыточных величин Гиббса. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса и его анализ. Поверхностная активность; поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

3. Адгезия, смачивание и растекание. Уравнение Дюпре для работы адгезии. Угол смачивания и уравнение Юнга. Уравнение Дюпре-Юнга для работы адгезии. Влияние ПАВ на адгезию и смачивание. Растекание, коэффициент растекания по Гаркинсу.

4. Правило фаз Гиббса и дисперсность. Влияние кривизны поверхности (дисперсности) на внутреннее давление тел. Капиллярные явления.

5. Влияние дисперсности на термодинамическую реакционную способность. Уравнение капиллярной конденсации Кельвина и его анализ. .

6. Методы получения дисперсных систем: диспергирование и конденсация. Уравнение Ребиндера для работы диспергирования. Энергия Гиббса образования зародыша новой фазы при гомогенной конденсации; роль пересыщения.

7. Классификация механизмов адсорбции. Изотерма, изостера, изопикна адсорбции. Энергия взаимодействия атома адсорбата с поверхностью адсорбента.

8. Мономолекулярная адсорбция. Уравнение Генри. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Анализ изотермы адсорбции.

9. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ: исходные положения, вывод уравнения изотермы и его анализ. Определение удельной поверхности адсорбентов, катализаторов и др.

10. Адсорбция на пористых адсорбентах. Теория капиллярной конденсации. Капиллярно-конденсационный гистерезис. Расчет и назначение интегральной и дифференциальной кривых распределения объема пор по их размерам.

11. Потенциальная теория адсорбции Поляни. Адсорбционный потенциал. Характеристическая кривая адсорбции. Температурная инвариантность и аффинность характеристических кривых.

12. Особенности адсорбции на микропористых адсорбентах. Обобщенное уравнение теории Дубинина (теория объемного заполнения

микропор), частные случаи этого уравнения (уравнение Дубинина-Радушкевича).

13. Особенности адсорбции ПАВ на границе раздела раствор-воздух. Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность (правило Дюкло - Траубе). Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации ПАВ при соблюдении закона Генри и уравнения Ленгмюра.

14. Современная теория строения ДЭС; роль специфической адсорбции, перезарядка поверхности. Примеры образования ДЭС. Строение мицеллы (формулы ДЭС).

15. Электрокинетические явления. Электрокинетический потенциал. Уравнение Смолуховского для электроосмоса и электрофореза. Эффекты, не учитываемые уравнением Смолуховского (поверхностная проводимость, электрофоретическое торможение, релаксационный эффект).

16. Лиофильные дисперсные системы. Классификация и общая характеристика ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования, строение мицелл ПАВ в водных и углеводородных средах. Полиморфизм мицелл. Солюбилизация. Области применения мицеллярных систем.

17. Теория агрегативной устойчивости ДЛФО. Расклинивающее давление и его составляющие. Расчет потенциальных кривых парного взаимодействия частиц; потенциальные кривые для агрегативно устойчивой и неустойчивой дисперсных систем.

18. Реологический метод исследования структур в дисперсных системах. Основные понятия и аксиомы реологии. Реологические модели идеальных тел (модели Гука, Ньютона, Сен-Венана-Кулона). Методы измерения вязкости.

1.4.13. Радиохимия

1. Что такое радиохимия. Перечислить и кратко описать 4 раздела радиохимии.

2. Отличие радиохимии от радиационной химии.

3. Три особенности радиохимии, из которых вытекает необходимость работы с малыми концентрациями радионуклидов.

4. Перечислить сложности, возникающие при работе с микроконцентрациями радионуклидов.

5. Что такое сосаждение радиоактивных элементов? Механизмы процесса сосаждения.

6. Перечислить и дать характеристику трем видам носителей (что это такое, области применения, недостатки).

7. Что такое сокристаллизация? Перечислить четыре вида сокристаллизации и их особенности.

8. Подробно описать изоморфную сокристаллизацию (что такое изоморфные вещества, для чего используется изоморфная сокристаллизация, граница смешиваемости, величина D (коэффициента кристаллизации) для изоморфных веществ).

9. Подробно описать изодиморфную сокристаллизацию (граница смешиваемости).

10. Подробно описать образование кристаллов Гримма (граница смешиваемости).

11. Подробно описать аномально-смешанные кристаллы (для чего используются, граница смешиваемости).

12. Закон распределение вещества между двумя несмешивающимися фазами. Условия справедливости закона распределения. Для каких фаз справедлив данный закон.

13. Описать пути достижения равновесия по Хлопину с графиком достижения равновесия. Для каких фаз было подтверждено действие закона распределения.

14. Вывод уравнения Хлопина.

15. Вывод линейного закона распределения (Гендерсона – Кречека).

16. Вывод логарифмического закона распределения (Дёрнера-Госкинса).

17. Вывод уравнения первичной обменной адсорбции.

18. Вывод уравнения первичной обменной адсорбции с использованием величины Γ (число грамм-ионов компонента на единицу поверхности осадка) и связь его с уравнением Генри.

19. Классификация процессов адсорбции на полярных кристаллах А.П. Ратнера. Первичная обменная адсорбция (определение, особенности, какие ионы могут участвовать). Как обозначается и чему равен коэффициент адсорбции.

20. Первичная потенциалобразующая адсорбция (причины возникновения, сущность, уравнение Нернста).

21. Вторичная обменная адсорбция. Два качественных положения А.П. Ратнера для количественного описания вторичной обменной адсорбции.

22. Проанализировать различные факторы, влияющие на величину вторичной обменной адсорбции (коэффициент адсорбции).

23. Адсорбция на стекле и бумажных фильтрах (механизм возникновения и меры борьбы).

24. Методы разграничения различных механизмов соосаждения (сокристаллизации и адсорбции, различных механизмов адсорбции).

25. Истинные и псевдоколлоиды (размеры, причины образования). Свойства радиоколлоидов, используемые для изучения их образования в растворах.

26. Изучение диализа (устройство ячейки, принцип действия, уравнение определения процента коллоидообразования).

27. Метод ультрафильтрации и центрифугирования (принцип действия, уравнения определения процента коллоидообразования).

28. Аэрозоли (определение, размеры, естественные и искусственные радиоаэрозоли). Меры борьбы с образованием аэрозолей в лаборатории радиохимии.

29. Что такое изотопный обмен. Уравнение изотопного обмена.

30. Основные закономерности изотопного обмена в идеальной закрытой системе при постоянных температуре и давлении.

31. Уравнение К (константы) изотопного обмена. Значение К при идеальном изотопном обмене.

32. Механизмы гомогенного изотопного обмена. Роль изотопного обмена в радиохимии.

33. Значение электрохимических явлений в радиохимии.

34. Трудности при работе с радиоактивными веществами в электрохимии.

35. Полное и сокращенное уравнение Нернста. При каких условиях получается сокращенное уравнение.

36. Какие вопросы возникают в радиохимии с использованием сокращенного уравнения Нернста.

37. Определения электродного потенциала в макросистемах. Статический метод.

38. Определения электродного потенциала в макросистемах. Динамический метод.

39. Почему «классические» методы определения электродного потенциала для макрокonzентраций не пригодны для работы с радиоактивными веществами (статического и динамического).

40. Описать график в координатах потенциал - изменение радиоактивности электрода в единицу времени (для микро- и макрокonzентраций).

7. Рекомендуемая литература для подготовки к вступительному испытанию

1.4.1. Неорганическая химия

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001. т. 1, 2.

2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 2001.

3. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия Элементов. М.: БИНОМ. 2008. т. 1,2.

4. Шевельков А.В., Дроздов А.А., Тамм М.Е. Неорганическая химия. Учебник. — М.: Лаборатория знаний, 2021.

1.4.2. Аналитическая химия

1. Аналитическая химия. В 3 т. Т.1. Химические методы анализа / Под ред. проф. А.А, Ищенко.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019 -456 с.

2. Аналитическая химия. В 3 т. Т.2. Инструментальные методы анализа. Часть 1 / Под ред. проф. А.А, Ищенко.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019 -472 с.

3. Аналитическая химия. В 3 т. Т.3. Инструментальные методы анализа. Часть 2 / Под ред. Проф. А.А, Ищенко.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2020 -505 с.

3. Будников Г.К., Карцова Л.А., Вершинин В.И. Методы и достижения современной аналитической химии. Учебник для вузов. - М.: Лань, 2020 - 588 с.

4. М. Отто. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера. 2003. Т.1. -412 с.

5. М. Отто. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера. 2004. Т.2. -281 с.

6. Аналитическая химия Проблемы и подходы. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмера. М.: Мир, «АСТ».2004. Т.1. – 608 с.

7. Аналитическая химия Проблемы и подходы. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмера. М.: Мир, «АСТ».2004. Т.2. – 728 с.

8. Ю.А.Карпов, А.П.Савостин. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: Бином. Лаборатория знаний.2003. 243с.

1.4.3. Органическая химия

1. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 1. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 368 с.

2. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 2. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 520 с.

3. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 3. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 392 с.

4. Травень В.Ф., Щекотихин А.Е. Практикум по органической химии. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 592 с.

1.4.4. Физическая химия

1. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. М.: Химия, 2012, 840 с.

2.Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2009, 479 с.

3. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. -М.: Высшая школа, 1991. -527 с.

4. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. -М.: Высш. школа, 1995, т.1. -512 с.

5. Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000.

6. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984.

7. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ. 2001.

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 1. М.: Юрайт. 2022, 365 с.

2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 2. М.: Юрайт. 2022, 243 с.

1.4.10. Коллоидная химия

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии [Текст]: Учебник / Фролов Ю.Г. - М. : ООО ТИД «Альянс», 2009. - 464 с.
2. Назаров В.В. Коллоидная химия [Текст]: учебное пособие / Назаров В.В. -. М.: «ДеЛи плюс», 2015. – 250 с.
3. Коллоидная химия. Практикум и задачник [Текст]: учебное пособие / Под ред. В.В. Назарова и А.С. Гродского. - СПб.: Издательство «Лань», 2022. - 436 с.
4. Гродский А.С. Основные понятия и уравнения коллоидной химии [Текст] : учебное пособие / Гродский А.С. и др.. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 40 с.

1.4.13. Радиохимия

Основная литература

1. Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торопова М.А. Радиохимия. М.: Высшая школа. 1987. 272 с.
2. Радиохимия : лабораторный практикум: учебное пособие / Тюпина Е.А., Обручиков А.В., Очкин А.В. М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. 96 с.
3. Химия радионуклидов : учебное пособие / В. М. Гелис, Э. П. Магомедбеков, А. В. Очкин. М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 143 с.

Дополнительная литература

1. Несмеянов А..Н. Радиохимия. М. Химия. 1972. 591 с.
2. Очкин А.В., Бабаев Н.С., Магомедбеков Э.П. Введение в радиоэкологию. Учебное пособие для вузов. М.: ИздАТ, 2003 200 с.
3. А. В. Очкин, Е. А. Тюпина. Лабораторный практикум по радиохимии: учеб. пособие. М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. 64 с.
4. Руководство к практическим занятиям по радиохимии./ Под ред. Ан. Н. Несмеянова. М. Химия. 1980. 320 с.
5. Очкин А. В., Семенихин А. М., Тюпина Е. А.. Лабораторный практикум по радиоэкологии: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. 60 с.
6. Боева О.А. Применение изотопов в физико-химических исследованиях: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 139 с.