



**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ**

по специальной дисциплине основной образовательной программы высшего образования  
– программы научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению  
**04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

Направленности подготовки:

**Неорганическая химия (02.00.01)**

**Аналитическая химия (02.00.02)**

**Органическая химия (02.00.03)**


**Физическая химия (02.00.04)**

**Высокомолекулярные соединения (02.00.06)**

**Уровень высшего образования – подготовка кадров высшей квалификации**

**Авторы-составители:**

Курзина И.А., д-р физ.-мат. наук, доцент, профессор кафедры физической химии ХФ

  
Шелковников В.В., канд. хим. наук, зам.декана по УР ХФ ТГУ, доцент кафедры  
аналитической химии ХФ

**Программа рассмотрена и рекомендована**

учебно-методической комиссией химического факультета

Протокол от «22» сентября 2020 г. № 66.

Председатель учебно – методической комиссии

  
В.В. Хасанов

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| 1. Общие положения .....  | 4  |
| 2. Цель и задачи вступительных испытаний.....   | 5  |
| 3. Вступительные испытания: структура, процедура, программа и критерии оценки ответов...5   |    |
| 4. Вопросы для вступительного испытания по специальной дисциплине (Первый этап – экзаменационный) по направлению 04.06.01-Химические науки по направленностям программы «Неорганическая химия»; «Аналитическая химия»; «Органическая химия»; «Физическая химия»; «Высокомолекулярные соединения»..... | 12 |

## 1. Общие положения

1.1. Программа вступительного испытания по специальной дисциплине основной образовательной программы высшего образования – программы научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению **04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ** позволяет оценить подготовленность поступающих к освоению программы аспирантуры.

1.2. Программа вступительных испытаний формируется на основе Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по программам специалитета и (или) программам магистратуры.

1.3. Программа вступительных испытаний содержит описание процедуры, программы вступительных испытаний и критерии оценки ответов.

1.4. Вступительные испытания проводятся на русском языке.

1.5. Организация и проведение вступительных испытаний осуществляется в соответствии с Правилами приема, утвержденными приказом ректора НИ ТГУ, действующими на текущий год поступления.

1.6. Вступительные испытания по специальной дисциплине проводится в два этапа и в следующих формах:

*Первый этап – экзаменационный* по вопросам специальной дисциплины, соответствующей направлению программы и с учётом направленности образовательной программы аспирантуры: Неорганическая химия (02.00.01); Аналитическая химия (02.00.02); Органическая химия (02.00.03); Физическая химия (02.00.04); Высокомолекулярные соединения (02.00.06).

*Второй этап – собеседование* с руководителем основной образовательной программы аспирантуры по соответствующему направлению подготовки.

Для проведения собеседования поступающий предоставляет в отборочную комиссию до проведения вступительного испытания следующие документы:

- мотивационное письмо, в котором он обосновывает выбор направленности программы аспирантуры, выбор предполагаемого научного руководителя из числа преподавателей и научных работников университета, имеющих право осуществлять научное руководство аспирантами по соответствующей направленности образовательной программы аспирантуры (научной специальности), излагает профессиональные планы и цели подготовки и защиты кандидатской диссертации по выбранной научной специальности;

- рекомендательное письмо от предполагаемого научного руководителя с согласием осуществлять научное руководство в случае поступления на соответствующую программу аспирантуры. Рекомендательное письмо должно отражать наличие (или отсутствие) у поступающего:

- научного задела по теме предполагаемого диссертационного исследования;  
- способностей и мотивации к проведению самостоятельных научных исследований.

1.7. Итоги каждого этапа вступительного испытания оформляются отдельным протоколом.

| Этапы вступительного испытания по специальной дисциплине | Максимальное количество баллов |
|--|--------------------------------|
| Первый этап (экзаменационный)                            | 50                             |
| Второй этап (собеседование)                              | 50                             |

1.8. По результатам вступительных испытаний, поступающий имеет право на апелляцию в порядке, установленном Правилами приема, действующими на текущий год поступления.

1.9. Программа вступительных испытаний по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки для подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направленностям: «Неорганическая химия»; «Аналитическая химия»; «Органическая химия»; «Физическая химия»; «Высокомолекулярные соединения» ежегодно пересматривается и обновляется с учетом изменений нормативно-правовой базы РФ в области высшего образования и локальных нормативных документов, регламентирующих процедуру приема в НИ ТГУ. Изменения, внесенные в программу вступительных испытаний, рассматриваются и утверждаются на заседании учебно-методической комиссии химического факультета. Программа вступительных испытаний утверждается проректором по образовательной деятельности.

1.10. Программа вступительных испытаний публикуется на официальном сайте НИ ТГУ в разделе «Аспирантура» не позднее даты, указанной в Правилах приема, действующих на текущий год поступления.

## **2. Цель и задачи вступительных испытаний**

2.1. Вступительные испытания предназначены для определения подготовленности поступающего к освоению основной образовательной программы (ООП) аспирантуры и проводятся с целью определения требуемых компетенций поступающего, необходимых для освоения ООП по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки.

2.2. Основные задачи экзамена по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки и собеседования по направленностям программы:

- проверка уровня теоретических базовых знаний поступающего по направлению 04.06.01 Химические науки и соответствия с выбранной направленностью подготовки;
- определение склонности к научно-исследовательской и научно-педагогической деятельности;
- определение области научных интересов и эрудиции поступающего.

## **3. Вступительные испытания: структура, процедура и критерии оценки ответов**

### **3.1. Структура вступительных испытаний**

Вступительное испытание по специальной дисциплине проводится в два этапа и в следующих формах:

*Первый этап – экзаменационный* по общим вопросам фундаментальной химии и вопросам специальной дисциплины, соответствующей направленности образовательной программы аспирантуры.

*Второй этап – собеседование* с руководителем основной образовательной программы аспирантуры по соответствующему направлению подготовки.

В ходе вступительных испытаний поступающий должен показать:

*Владение:*

- специальной профессиональной химической терминологией;
- способностью к коммуникации в письменной форме для решения профессиональных задач в области химических наук.

*Умение:*

использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии для решения профессиональных задач;

ставить цель и сформулировать задачи, связанные с реализацией профессиональных функций;

обосновывать и отстаивать свою позицию, активно реализовывать собственные решения и идеи.

*Знание:*

теоретических основ фундаментальных и базовых разделов 04.06.01 Химических наук.

3.2. Экзаменационный этап вступительных испытаний

3.2.1 Первый этап (экзаменационный) проводится в письменной форме.

3.2.2 Экзамен проводится по экзаменационным билетам, включающим 4 теоретических базовых вопроса по направлению 04.06.01 Химические науки и 1 задачу, связанную с направленностью программы подготовки в аспирантуре.

Примеры экзаменационных билетов:

**Национальный исследовательский  
Томский государственный университет  
Химический факультет  
ВСТУПИТЕЛЬНЫЙ ЭКЗАМЕН  
по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки**

**ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ № 1**

1. Основные стехиометрические законы химии и их эволюция. Основные понятия химии.

2. Понятие электрохимического и электродного потенциалов. Условия равновесия на границе раздела электрод–раствор. Уравнение Нернста.

3. Взаимосвязь строения и химических свойств диеновых углеводородов. Получение их, применение.

4. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации, температуры и положения атомов в Периодической системе элементов. Источники возбуждения, используемые приборы и оборудование. Области применения металлов.

5. *Практическое задание, связанное с выбранной направленностью.* Аналитическая химия: при определении марганца в стали получены следующие результаты (%): 0,80; 0,81; 0,78; 0,83 (фотометрическим методом) и 0,76; 0,70; 0,74 (спектральным методом). Оцените воспроизводимость полученных разными методами результатов. Можно ли объединить результаты определения марганца в стали, полученные разными методами, для нахождения истинного содержания?

Утвержден на заседании учебно-методической комиссии факультета

Декан химического факультета

Ю.Г. Слизов

**Национальный исследовательский  
Томский государственный университет  
Химический факультет  
ВСТУПИТЕЛЬНЫЙ ЭКЗАМЕН  
по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки**

**ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ № 2**

1. Адсорбция на границе газ – твердое тело. Теории мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции.
2. Альдегиды и кетоны, их строение. Реакции нуклеофильного присоединения.
3. Хроматографические методы разделения. Общая характеристика и её применение для разделения катионов.
4. Обобщённая форма дифференциальных уравнений баланса, связывающих функции плотности потока и источника субстанции. Перенос импульса, энергии и массы.
5. *Практическое задание, связанное с выбранной направленностью.* Физическая химия: При  $550^{\circ}\text{C}$  и  $1,013 \cdot 10^5 \text{Па}$  из 1 моль  $\text{CO}$  и 1 моль  $\text{Cl}_2$  к моменту достижения равновесия образуется 0,2 моль фосгена. Определить  $K_p$  и  $K_c$  реакции  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$

Утвержден на заседании учебно-методической комиссии факультета

Декан химического факультета

Ю.Г. Слизов

3.2.3. Для поступающих из числа лиц с ограниченными возможностями здоровья и инвалидов вступительные испытания проводятся с учетом особенностей их психофизического развития, индивидуальных возможностей и состояния здоровья.

3.2.4. Общая продолжительность экзаменационного этапа составляет – **120 мин.**

Максимальное количество баллов за экзаменационный этап – **50.**

Минимальное количество баллов для успешного прохождения экзамена – **30.**

Поступающий, набравший менее 30 баллов за письменный экзамен, к дальнейшим испытаниям не допускается и не может быть зачислен в аспирантуру.

### 3.2.5. Критерии оценки ответов письменной части вступительного экзамена

Каждый из вопросов билета оценивается баллами от 0 до 10 в соответствии со следующей таблицей.

| Количество баллов | Критерии   |
|-------------------|--|
| 8-10              | Полный безошибочный ответ с правильным применением понятий и определений.  |
| 5-8               | Правильный и достаточно полный, не содержащий существенных ошибок ответ. Оценка может быть снижена за отдельные несущественные ошибки. |
| 3-5               | Недостаточно полный объем ответа, наличие ошибок и некоторых пробелов в знаниях.   |
| 1-3               | Неполный объем ответов, наличие ошибок и пробелов в знаниях.   |
| 0-3               | Отсутствие необходимых знаний, отрывочный, поверхностный ответ.  |

Проверка и оценка ответов на вопросы вступительного экзамена проводится аттестационной комиссией, действующей на основании приказа ректора.

Общая оценка за экзамен определяется как средний балл, выставленный всеми членами аттестационной комиссии по результатам вступительного экзамена.

Вступительное испытание по специальной дисциплине носит приоритетный характер при ранжировании списков поступающих.

### 3.3. Собеседование с руководителем основной образовательной программы аспирантуры

3.3.1. Собеседование по направлениям «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия», «Высокомолекулярные соединения» проводится в форме беседы и ответов на вопросы, направленные на раскрытие мотивации поступления в аспирантуру. Особое внимание уделяется области научных интересов, эрудиции и коммуникабельности поступающего.

Общая продолжительность собеседования составляет не более – **30 мин.**, с учетом индивидуальных особенностей поступающего.

Максимальное количество баллов за собеседование – **50**.

В ходе собеседования поступающий должен продемонстрировать:

Владение профессиональными и личностными качествами, обеспечивающими поступающему приоритетную востребованность и устойчивую конкурентоспособность на рынке труда и широкие возможности самореализации; методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов.

Умение обосновывать и отстаивать свою позицию, активно реализовывать собственные идеи; творчески развиваться в широкой сфере профессиональной деятельности.

Знание методологии научного исследования, инструментальных методов анализа в рамках своей выпускной квалификационной работы.

### 3.3.2. Программа собеседования

*Часть 1. Краткое описание научного задла по предполагаемой тематике диссертации.*

Обсуждаются вопросы, связанные с методами синтеза неорганических и органических веществ и материалов, физико-химическими методами исследования и метрологическими характеристиками и другие вопросы соответствующей направленности, освященные в выпускной квалификационной работе. Если выпускная квалификационная



работа выполнена не по направлению «химия», то обсуждаются аналогичные вопросы, но на теоретическом уровне с целью выявления готовности претендента к экспериментальной работе.

Определяется область научных интересов существующих и приоритетных при обучении по образовательной программе аспирантуры, направленности программы: (неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, физическая химия и химия высокомолекулярных соединений).

*Часть 2. Участие в исследовательских проектах, научных грантах, студенческих конкурсах*

Вопросы, связанные с опытом участия в научных проектах/грантах, тематикой исследований, личном вкладе претендента в работу научного коллектива, участия в получении призовых мест в студенческих конкурсах, олимпиадах.

*Часть 3. Информация об участии в российских и международных профильных конференциях с докладами.*

Вопросы, связанные с активностью участия в российских и международных профильных конференциях, симпозиумах, круглых столах с докладами и выступлениями по тематике исследований претендента.

*Часть 4. Наличие направления (ходатайства) от организации - партнера НИ ТГУ или рекомендации в аспирантуру.*

Определяется наличие у претендента рекомендации в аспирантуру от предполагаемого научного руководителя, а также наличие направления (ходатайства) от организации - партнера НИ ТГУ об обучении претендента в аспирантуре.

*Часть 5. Сведения о пройденных учебных и исследовательских стажировках (время, место и т.д.).*

Вопросы, связанные с опытом прохождения стажировок в российских и зарубежных вузах и организациях. Оценивается длительность стажировки, место ее прохождения, характер работы или полученных знаний.

*Часть 6. Краткая характеристика личных качеств на основе представленного поступающим мотивационного письма.*

Вопросы, связанные с личностными качествами, стремлением к продолжению образования и самообразованию, развитием своего творческого потенциала, обсуждение возможности выполнения работы междисциплинарного характера, понимания взаимосвязи химии с другими областями знаний.

### 3.3.3. Критерии оценки ответов собеседования

Вопросы части 1 оцениваются до 10 баллов.

| Количество баллов | Критерии   |
|-------------------|--|
| 10-6              | Претендент полностью владеет материалом своей выпускной квалификационной работы, имеет полные и глубокие теоретические знания по методам синтеза, анализа веществ и (или) материалов, изучению физико-химических свойств полученных материалов и/или механизмов протекающих реакций и обработки результатов эксперимента. Определился в области научных интересов, имеет четкое представление о выбранной направленности и дальнейшего своего места в сфере профессиональной деятельности. |
| 5-0               | Претендент не достаточно полно владеет материалом своей выпускной квалификационной работы, имеет поверхностные теоретические знания по методам синтеза, анализа веществ и (или) материалов, изучению физико-   |

|  |   |
|--|---|
|  | химических свойств полученных материалов и / или механизмов протекающих реакций и обработки результатов эксперимента. |
|--|---|

Вопросы части 2 оцениваются до 10 баллов

| Количество баллов | Критерии   |
|-------------------|--|
| 10-6              | Претендент является исполнителем или руководителем одного или нескольких научных проектов/грантов, имеет победы или призовые места в студенческих конкурсах, олимпиадах.   |
| 5-0               | Претендент не имеет опыта участия в качестве исполнителя научных проектов/грантов, не имеет призовых мест в студенческих конкурсах. Однако принимал участие в экспериментальной работе, которая поддерживалась проектами и планирует в ближайшее время участвовать в реализации проекта. |

Вопросы части 3 оцениваются до 10 баллов

| Количество баллов | Критерии  |
|-------------------|---|
| 10-6              | Претендент принимает активное участие в российских и международных профильных конференциях с докладами, имеет более двух тезисов. |
| 5-0               | Претендент редко принимает участие в профильных конференциях с докладами (принимал участие в менее чем в двух конференциях)       |

Вопросы части 4 оцениваются до 10 баллов

| Количество баллов | Критерии   |
|-------------------|--|
| 10-6              | Претендент имеет направление (ходатайство) от организации - партнера НИ ТГУ и рекомендацию в аспирантуру от научного руководителя. |
| 5-0               | Претендент имеет рекомендацию в аспирантуру от научного руководителя.  |

Вопросы части 5 оцениваются до 5 баллов

| Количество баллов | Критерии  |
|-------------------|---|
| 5-3               | Претендент имеет несколько стажировок в ведущих российских и зарубежных вузах или организациях. |
| 2-0               | Претендент имеет одну стажировку или не имеет стажировок.                                       |

Вопросы части 6 оцениваются до 5 баллов

| Количество баллов | Критерии  |
|-------------------|---|
| 5-3               | Претендент проявляет себя, как активная личность, способная к продолжению образования и самообразования, развитию своего творческого потенциала, сознает ответственность за результаты своей профессиональной деятельности, готов выполнять работу междисциплинарного характера, понимает взаимосвязь химии с другими областями знаний. |
| 2-0               | Претендент не проявляет себя, как личность, способная к продолжению образования и самообразования, развитию своего творческого потенциала, не осознает готовности выполнения работы.  |

Общий балл за собеседование определяется как сумма полученных баллов.

Проверка и оценка результатов собеседования проводится аттестационной комиссией, действующей на основании приказа ректора.

Дополнительно претендент может получить 5 баллов за статью из перечня журналов ВАК, Web of Science, Scopus с квартилем Q1-Q2 при оценке индивидуальных достижений.

#### 3.4. Критерии оценки вступительного экзамена

Общий результат вступительного испытания по направлению 04.06.01-Химические науки, определяется как сумма полученных баллов за два этапа: экзаменационный и собеседование.

**4. Вопросы для вступительного испытания по специальной дисциплине (Первый этап – экзаменационный) по направлению 04.06.01-Химические науки по направленностям программы «Неорганическая химия»; «Аналитическая химия»; «Органическая химия»; «Физическая химия»; «Высокомолекулярные соединения»**

## **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

### **1. Основы атомно-молекулярного учения**

Основные понятия химии: атом, молекула, химический элемент, изотопы, простое и сложное вещество, эквивалент, моль. Основные стехиометрические законы, их развитие.

### **2. Квантовомеханическая модель атома**

Развитие представлений о строении атома: ядро, протоны, нейтроны, электроны. Волновая теория строения атома, двойственная природа электрона, принцип неопределённости. Квантовомеханические представления о строении электронных оболочек атома: понятие о волновой функции, электронной плотности и её радиальном распределении в атоме водорода, радиусе атома, квантовых числах, s-, p-, d- и f-состояниях электронов, энергетическом уровне, подуровне, атомной орбитали. Принцип Паули и емкость электронных оболочек, правило Хунда. Строение электронных оболочек многоэлектронных атомов, энергия атомных орбиталей.

### **3. Периодический закон Д.И. Менделеева. Периодическая система элементов**

Периодический закон Д.И. Менделеева, развитие учения о периодичности. Длинная и короткая формы периодической системы, периоды, группы и подгруппы, семейства элементов. Периодичность изменения свойств атомов (радиусов, ионизационных потенциалов, сродства к электрону, электроотрицательности) как следствие периодичности изменения структур электронных оболочек атомов. Периодичность изменения химических свойств простых веществ и химических соединений (кислотно-основных, окислительно-восстановительных) по периодам и группам. Изменение валентности по периодам и группам. Изменение свойств элементов по периодам и группам в зависимости от структуры внешней и предвнешней электронных оболочек и радиусов атомов.

### **4. Теории химической связи и валентности**

Механизм образования химической связи, её характеристики, типы связей. Свойства ковалентной связи: насыщенность связи, понятие валентности, развитие этого понятия; направленность ковалентной связи. Теории ковалентной связи: теория валентных связей (ВС), теория молекулярных орбиталей (МО). Концепция гибридизации атомных орбиталей, пространственное строение молекул и ионов. Ионная связь. Свойства ионной связи, отличие в свойствах соединений с ионной и ковалентной связью. Трактовка полярных связей согласно концепции поляризации ионов.

Металлическая связь. Водородная связь. Связь в газообразных, жидких и твердых веществах. Силы межмолекулярного взаимодействия. Агрегатное состояние веществ как проявление взаимодействия между атомами и молекулами. Строение веществ в конденсированном состоянии. Типы кристаллических решеток. Зависимость физических свойств веществ от их структуры.

### **5. Химия комплексных соединений**

Основы координационной теории Вернера. Состав комплексных соединений, пространственная конфигурация комплексных ионов. Положение в периодической системе элементов, являющихся типичными комплексообразователями и донорными атомами моно- и полидентатных лигандов. Классы комплексных соединений: одноядерные с моно- и полидентатными лигандами; многоядерные комплексы;  $\pi$ -комплексы; карбонилы.

Изомерия комплексных соединений и комплексного иона. Химическая связь в комплексных соединениях с точки зрения электростатического подхода, теории валентных связей и теории молекулярных орбиталей. Теория кристаллического поля, применение ее для объяснения магнитных свойств и цветности комплексов. Комплексообразование в растворах. Устойчивость комплексных ионов.

#### **6. Закономерности протекания химических процессов**

Энергетика химических реакций. Закон Гесса и следствия из него. Расчет тепловых эффектов различных реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Энтропия. Энергия Гиббса, направление протекания химических процессов. Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия, закон действующих масс для равновесия. Смещение химического равновесия, принцип Ле-Шателье. Факторы, влияющие на равновесие: концентрация, температура, давление.

Скорость химических реакций. Влияние различных факторов на скорость реакции: концентрации веществ, давления (для реакций, протекающих в газовой фазе), температуры, катализатора. Закон действующих масс. Правило Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации. Гомогенный и гетерогенный катализ, их механизмы.

#### **7. Растворы электролитов и неэлектролитов**

Истинные растворы. Образование растворов. Тепловые эффекты при растворении. Гидратная теория Д.И. Менделеева. Гидраты, сольваты, кристаллогидраты. Растворимость газов, жидкостей, твердых веществ в воде. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов. Осмос, осмотическое давление. Давление насыщенного пара растворителя над раствором, понижение давления пара. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов. Законы Рауля.

Свойства растворов электролитов. Теория электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Степень электролитической диссоциации, константа диссоциации, их связь. Связь изотонического коэффициента со степенью диссоциации. Кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов. Активность ионов. Произведение растворимости малорастворимых веществ.

Обменные реакции в растворах электролитов. Ионное произведение воды. Водородный показатель рН. Индикаторы. Гидролиз солей. Влияние различных факторов на гидролиз солей. Произведение растворимости малорастворимых веществ.

Химические источники электрического тока. ЭДС гальванического элемента. Восстановительные стандартные электродные потенциалы и их определение с помощью водородного электрода сравнения. Уравнение Нернста. Влияние концентрации, реакции среды на электродные потенциалы. Направление протекания окислительно-восстановительных процессов.

Электролиз. Электролиз расплавов и растворов. Законы электролиза. Электрохимический эквивалент. Электрохимическая коррозия.

#### **8. Химия элементов – неметаллов и металлов**

Положение неметаллов в периодической системе, общая их характеристика.

Водород, положение в периодической таблице. Его физические и химические свойства. Получение водорода в лаборатории и в технике. Его применение. Классы водородных соединений, свойства соединений.

Галогены. Их общая характеристика. Соединения галогенов в природе, их применение. Хлор. Его физические и химические свойства. Галогеноводороды, получение, свойства, применение. Соляная кислота и ее соли. Кислородные соединения галогенов: оксиды, кислоты, соли.

Общая характеристика элементов главной подгруппы VI группы периодической системы. Сера. Ее физические и химические свойства, аллотропия. Серная кислота, свойства и химические основы производства контактным способом. Кислород, физические и химические свойства, аллотропия. Получение кислорода в лаборатории и в промышленности. Роль кислорода в природе и применение в технике. Вода. Строение молекулы воды. Физические и химические свойства воды.

Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы периодической системы. Азот, физические и химические свойства. Аммиак, промышленный синтез, физические и химические свойства аммиака. Соли аммония. Азотная кислота, соли азотной кислоты, азотные удобрения. Фосфор, аллотропные формы, физические и химические свойства. Оксид фосфора(V). Фосфорная кислота и ее соли, фосфорные удобрения.

Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы периодической системы. Химические свойства углерода, аллотропические формы. Оксиды углерода(II) и (IV), их химические свойства. Семейства угольной и синильной кислот, их соли. Кремний, физические и химические свойства. Оксид кремния(IV) и кремниевые кислоты, силикаты. Соединения кремния в природе. Их использование в технике.

Общая характеристика элементов главной подгруппы III группы периодической системы. Бор, получение, очистка, применение. Оксид бора, борные кислоты, полибораты.

Металлы. Их положение в периодической системе, физические и химические свойства. Электрохимический ряд напряжений металлов. Металлы и сплавы в технике. Основные способы получения металлов.

Общая характеристика р-металлов главных подгрупп III, IV, V групп системы.

Алюминий. Соединения алюминия в природе, получение, его роль в технике. Характеристика элемента и его соединений на основе положения в периодической системе и строения атома. Амфотерность оксида и гидроксида алюминия, соли алюминия. Общая характеристика элементов подгруппы галлия, свойства металлов, оксидов, гидроксидов. Соли трехвалентных элементов, их применение.

Германий, олово, свинец. Общая характеристика элементов, нахождение в природе, получение, свойства. Аллотропные модификации олова. Химические свойства германия, олова и свинца. Моно- и диоксиды германия, олова и свинца. Гидроксиды двух- и четырехвалентных соединений элементов, их получение и свойства. Гидролиз соединений германия, олова и свинца. Сопоставление кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов. Применение простых веществ и соединений.

Общая характеристика элементов подгруппы мышьяка. Свойства соединений трех- и пентавалентных сурьмы и висмута, их применение.

Общая характеристика d-металлов, положение их в периодической системе. Соединения элементов подгруппы меди и цинка. Получение соединений одно- и двухвалентной меди, их применение. Комплексные соединения меди(II). Оксид, гидроксид и соли цинка, их применение. Биологическая роль меди и цинка.

Элементы подгруппы титана, их оксиды, гидроксиды, галогениды; сульфаты титанила, цирконила. Получение, свойства, применение.

Общая характеристика соединений шестивалентных элементов подгруппы хрома: оксиды, гидроксиды, соли. Способность элементов образовывать изо- и гетерополисоединения, применение этих соединений.

Общая характеристика элементов подгруппы марганца. Соединения марганца в различных степенях окисления, сравнение кислотно-основных свойств их оксидов и

гидроксидов, сравнение окислительно-восстановительных свойств. Применение соединений марганца, биологическая роль марганца.

Общая характеристика соединений двух- и трехвалентных элементов семейства железа: оксиды, гидроксиды, соли, комплексные соединения железа, кобальта, никеля. Биологическая роль железа и кобальта.

Общая характеристика f-элементов, положение их в периодической системе, электронное строение атомов. Лантаноиды, нахождение в природе, извлечение, получение индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ). Проблема разделения РЗЭ. Изменение химических свойств с возрастанием порядкового номера, лантаноидное сжатие, степени окисления, координационные числа ионов. Физические и химические свойства соединений лантаноидов. Комплексные соединения.

### **Основная литература**

1. Кузнецов И.Н. Диссертационные работы. Методика подготовки и оформления. М.: Дашков и Ко, 2014. – 488 с.
2. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтштайн; пер. с англ. К.Н. Золотовой, Д.О. Чаркина; под ред. В.П. Зломанова. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. — 400 с. : ил. —
3. Морозов А. И. Физика твердого тела. Кристаллическая структура. Москва: МИРЭА , 2010.139 с.

### **Дополнительная литература**

1. Кузин Ф. А. Кандидатская диссертация. Методика написания, правила оформления и порядок защиты. Практическое пособие для аспирантов и соискателей учёной степени. 3-е изд. – м, 2008. – 208 с.
2. В.А. Жабров, В.Т. Калинин, В.И. Марголин, А.И. Николаев, В.А. Тупик. Физико-химические процессы синтеза наноразмерных объектов. СПб.: Изд-во «ЭЛМОР», 2012.328с.
3. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. -Томск: Изд-во Том.уни-та,2013.-284 с.
4. Сироткин О.С. Основы инновационного материаловедения. — М.: ИНФРА-М,2011. – 158 с. — (Научная мысль).
5. Зинов В.Г., Козик В.В., Сырямкин В.И., Цыганов С.А. Технологический Менеджмент: Учебное пособие.-Томск: Изд-во Том.ун-та,2010.-576 с.

### **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Аналитическая химия как наука о методах анализа, способах разделения и обнаружения химических частиц с целью определения состава, структуры и состояния вещества.

Аналитический сигнал и его связь с концентрацией вещества. Метрологические характеристики аналитических методов и их оценка. Статистическая обработка результатов измерений. Способы оценки правильности.

Теоретические закономерности и положения, лежащие в основе аналитической химии.

Связь положения элемента в Периодической системе с его аналитическими свойствами.

Закон действия масс. Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия. Ионная сила, активность, коэффициент активности.

Типы реакций и процессов в аналитической химии.

Кисотно-основное равновесие. Современные представления о кислотах и основаниях: протолитическая теория Бренстеда-Лоури, теории Льюиса, Усановича. Константы кислотности и основности. Процессы ионизации и диссоциации. Реакции автопротолиза, ионное произведение растворителя, водородный показатель. Влияние природы растворителя на силу кислоты и основания. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя.

Явление протолиза. Равновесия в растворах кислот и оснований, имеющих заряд. Константы кислотности и основности одной протолитической пары, их связь.

Буферные растворы. Сущность буферного действия. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха. Буферная емкость.

Равновесие в гетерогенной системе осадок-раствор. Произведение растворимости. Дробное осаждение. Влияние рН на осаждение гидроксидов. Растворимость малорастворимых соединений. Влияние природы растворителя, температуры и кислотности среды на растворимость малорастворимых соединений. Влияние электролитов, не имеющих общих ионов с осадком (солевой эффект) и одноименных ионов на его растворимость.

Окислительно-восстановительные реакции. Редоксипереходы. Константа равновесия, окислительно-восстановительные потенциалы (стандартный, равновесный, формальный), уравнение Нернста.

Реакции комплексообразования. Ступенчатые и суммарные константы образования и нестойкости комплексных соединений, их связь. Функция образования комплексного соединения (среднее лигандное число). Использование комплексообразования для обнаружения, разделения и маскировки ионов, определения, для растворения осадков.

Методы аналитической химии.

Основные стадии анализа вещества: отбор пробы, подготовка пробы к анализу, измерение сигнала, оценка результатов анализа.

Методы разделения и концентрирования (осаждение, экстракция, отгонка, хроматография): общая характеристика, применение в анализе.

Хроматографические методы разделения. Общая характеристика и классификация хроматографических методов. Ионная хроматография. Ионообменная хроматография и её применение для разделения катионов.

Классификация методов определения. Сравнительная характеристика химических, физико-химических и физических методов анализа.

Химические методы.

Гравиметрический метод: сущность метода, условия получения кристаллических и аморфных осадков, применение метода.

Титриметрический метод. Понятие о рабочих, стандартных растворах, точке эквивалентности, точке конца титрования. Классификация методов титриметрического анализа. Кривые титрования и выбор индикаторов.

Метод кислотно-основного титрования. Индикаторные погрешности. Примеры определения.

Метод окислительно-восстановительного титрования. Примеры определения неорганических и органических веществ.



Метод комплексометрического титрования. Комплексометрия. Металлоиндикаторы. Определяемые элементы.

Электрохимические методы анализа.

Кондуктометрические методы анализа. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Факторы, влияющие на электропроводность растворов электролитов.

Потенциометрические методы анализа. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Факторы, определяющие величину потенциала индикаторного электрода.

Амперометрическое титрование с двумя поляризованными электродами. Виды кривых при титровании электрохимических обратимых и необратимых систем.

Метод кулонометрического титрования при постоянном токе. Основные требования, предъявляемые к реакциям. Способы фиксирования конечной точки титрования.

Спектроскопические методы.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации, температуры и положения атомов в Периодической системе элементов. Источники возбуждения, используемые приборы и оборудование. Области применения метода.

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Теоретические основы метода. Источники первичного излучения: лампы полого катода, атомизаторы.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Закон светопоглощения, ограничения и условия применимости закона Бугера-Ламберта-Бера. Применение метода для анализа объектов и изучения равновесия в растворах.

Пламенная фотометрия. Механизм формирования аналитического сигнала, способы его усиления. Аппаратура метода.

### **Основная литература**

1. Основы аналитической химии: учебник для студентов вузов. Т. 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю. А. Золотова. - 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Академия, 2012.
2. Основы аналитической химии: учебник для студентов вузов. Т. 2. Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. - 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Академия, 2012.
3. Кристиан Г. Аналитическая химия Т. 1,2 / Кристиан Г; пер. с англ. А. В. Гармаша, Н. В. Колычевой, Г. В. Прохоровой; – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
4. Миомандр Ф., Садки С. и др. Электрохимия. – М.: Техносфера, 2008.

### **Дополнительная литература**

1. M.V. Cases, Á.I. López-Lorente, M.Á. López-Jiménez Foundations of Analytical Chemistry. –Springer Cham. 2018. 390 p.
2. F. Scholz, H. Kahlert Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie. Die Theorie der Säure-Base-, Komplexbildungs-, Fällungs- und Redoxgleichgewichte. –Springer. 2018. 260 p.
3. Шелковников В.В., Баталова В.Н., Зарубин А.Г. Электрохимические методы анализа. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2011.
4. [Biosensors: Essentials electronic resource / by G. Evtugyn](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-40241-8). Berlin, Imprint: Springer. 2014. 265 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-40241-8>

5. R.G. Compton, J.D. Wadhawan Electrochemistry. RSC Publishing. 2013. Vol.11: Nanosystems Electrochemistry.

## **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Органическая химия и ее место среди других химических дисциплин, связь с другими науками. Органические соединения в природе.

Состав и строение органических соединений. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Принципы рациональной номенклатуры и заместительной номенклатуры ИЮПАК.

Типы химических связей в органических соединениях. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

Основные понятия стереохимии. Два типа пространственной изомерии: диастереомерия и энантиомерия. Хиральность, условия для ее возникновения. Оптическая активность соединений с хиральными молекулами. Энантиомеры, рацематы.

Способы изображения пространственного строения молекул: клинообразные проекции, формулы Ньюмена и проекционные формулы Фишера. Правила пользования ими.

Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Понятие о мезо-формах.

Электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты в молекулах органических соединений.

Классификация реагентов и реакций. Механизмы органических реакций. Понятие о промежуточных частицах, переходном состоянии, энергетическом профиле реакции и ее энергетическом балансе. Кинетический и термодинамический контроль реакций.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для молекул органических соединений, содержащих  $\pi$ -связи. Молекулярные  $\pi$ -орбитали этилена, 1,3-бутадиена и высших полиенов, бензола, радикала, аниона и катиона аллильного типа, 2,4-пентадиенильного радикала.

Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

### **1. Физические методы исследования в Органической химии.**

Общая характеристика физико-химических методов, основанных на взаимодействии излучения с веществом. Спектральные и дифракционные методы.

Колебательная спектроскопия: природа ИК-спектров, правила отбора, характеристические частоты поглощения. КР-спектроскопия. Представления о технике эксперимента и методах приготовления проб в ИК-спектроскопии.

Функциональный анализ на основе характеристических частот: алканы – характеристичность колебаний связей С-Н, нехарактеричность колебаний связей С-С; алкены – характеристические частоты, зависимость частоты валентного колебания С=C от различных факторов; алкины, ароматические соединения – характеристические частоты, форма колебаний ароматического кольца, деформационные колебания С-Н; карбонильные соединения – характеристические частоты, влияние сопряжения связей С=О с другими кратными связями.

Электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях: природа спектров, типы электронных переходов, понятие о хромофорных группах. Применения электронной спектроскопии в органической и элементоорганической химии.

Спектроскопия ЯМР. Магнитные свойства атомных ядер. Ансамбль ядер в статическом магнитном поле.

Магнитное экранирование ядер. Константа экранирования и химический сдвиг. Эталонирование спектров. Условия получения спектров высокого разрешения. Относительные интенсивности сигналов.

Шкала химических сдвигов  $^1\text{H}$  в органических соединениях. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  для органических молекул.

Химические сдвиги и строение молекул. Характеристичность химических сдвигов, эмпирические правила их оценки по аддитивным схемам.

## 2. Алканы.

Природа С-С и С-Н связей,  $sp^3$ -гибридизация атома углерода. Понятие о конформациях алканов. Конформации этана, пропана и бутана. Проекционные формулы Ньюмена. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекулы алкана.

Природные источники алканов. Методы синтеза алканов из алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, металлоорганических соединений, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Химические свойства алканов. Галогенирование алканов. Механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Относительная стабильность алкильных радикалов. Способы регистрации алкильных радикалов (ЭПР, ЯМР). Сульфохлорирование и нитрование алканов. Термический и каталитический крекинг алканов.

## 3. Алкены.

Природа двойной углерод-углеродной связи,  $sp^2$ -гибридизация атома углерода. Геометрическая изомерия. Цис-, транс- и Z-, E-номенклатура. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования.

Методы синтеза алкенов из алкилгалогенидов и спиртов. Стереоселективное восстановление алкинов. Синтез алкенов термоллизом четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-оксидов третичных аминов (Коуп) и ксантогенатов (Чугаев).

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора к алкенам (гидроборирование). Механизм и стереохимия. Синтез алканов, спиртов, алкилгалогенидов с помощью бороорганических соединений. Восстановление функциональных групп дибораном. Ограничения методов гидрирования и гидроборирования, связанные с наличием функциональных групп в молекуле.

Электрофильное присоединение к алкенам галогенов и галогеноводородов. Механизм реакции. Образование "мостиковых" интермедиатов. Стереохимия и региоселективность присоединения. Правило Марковникова. Реакции сопряженного присоединения, перегруппировки алкильных катионов. Гидратация алкенов. Условия и практическое применение.

*син*-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм *син*-гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перекислотами. Эпоксидирующие агенты: надуксусная, трифторнадуксусная, м-хлорнадбензойная (МСРВА) кислоты, диоксираны. Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Озонолиз алкенов, механизм реакции. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по кратной связи. Аллильное галогенирование по Циглеру, механизм реакции.

#### 4. Алкадиены.

Типы диенов. Сравнение устойчивости диенов разных типов.

1,3-Алкадиены. Методы синтеза сопряженных диенов. Крекинг алканов, дегидратация диолов. Кросс-сочетание как метод синтеза 1,3-диенов. Строение бутадиена-1,3, сопряжение двойных связей.  $\pi$ -МО 1,3-бутадиена.

Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. МО-аллильной системы. Аллильное участие, аллил-катион. 1,2- и 1,4-Присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам.

Реакции циклоприсоединения и их классификация. Контроль орбитальной симметрии в термических и фотохимических реакциях [4+2]- и [2+2]-циклоприсоединения.

Реакция Дильса-Альдера как одна из “мощных реакций” ([4+2]-циклоприсоединение) для создания шестичленного цикла. Диен и диенофил. о-Хинодиметаны в качестве диенов, их генерирование. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция, гетеро-реакция, 1,4-циклоэлиминирование. Ретро-реакция.

Катализ в реакции Дильса-Альдера.

Стереохимия реакции Дильса-Альдера, эндо-правило. Региоселективность циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Региоселективность гетеро-реакции.

Полимеризация алкенов и диенов (ионный, радикальный и координационный механизм). Стереорегулярные полимеры. Изопреновый каучук.

Алены и кумулены: особенности пространственного строения, изомеризация. Гидрирование. Электрофильное присоединение к алленам: гидратация, присоединение хлороводорода.

#### 5. Алкины.

Природа тройной связи,  $sp$ -гибридизация. Методы синтеза алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Галогенирование и гидрогалогенирование алкинов. Механизм и стереохимия реакции. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Гидратация алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения. Нуклеофильное присоединение спиртов, синтез виниловых эфиров.

СН кислотность алкинов-1. Получение литиевых, натриевых, магниевых и медных производных алкинов-1. Их применение для синтеза высших алкинов. Конденсация алкинов-1 с альдегидами и кетонами по Фаворскому. Получение пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4 по Реппе.

Циклоолигомеризация алкинов.

#### 6. Галогеналканы, нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связей углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот.

Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ( $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизмов.

Зависимость механизма реакции от структуры исходного соединения. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность реагента. Принцип ЖМКО. Роль растворителя в  $S_N1$ - и  $S_N2$ -процессах.

Реакции нуклеофильного замещения  $S_N2$ -типа. Кинетика, стереохимия.

Примеры реакций: получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений. Амбидентные анионы. Кинетика и стереохимия  $S_N2$ -реакций. Влияние строения радикала, уходящей группы исходного субстрата и природы растворителя на скорость реакции. Межфазный катализ в  $S_N2$ -процессах.

Методы синтеза алкилгалогенидов (алкилхлоридов, бромидов, иодидов и фторидов) из спиртов, алкенов, алканов, других алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.

Реакции  $S_N1$  типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость  $S_N1$ -процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Карбокатионы, факторы, влияющие на их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов.

Электрофильный катализ в  $S_N1$ -реакциях. Понятие о ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

Внутримолекулярная радикальная циклизация алкенил- и алкенилгалогенидов под действием трибутиллово-гидрида.

### **7. Металлоорганические соединения.**

Литий- и магнийорганические соединения, их получение из органогалогенидов и металла. Получение литийорганических соединений реакцией органогалогенидов и оловоорганических соединений с литийалкилами. Замещение атома водорода органических субстратов на литий (реакция металлизации).

Реакции литий- и магнийорганических соединений с водой, кислородом, диоксидом углерода, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами, эпоксидами, орто-эфирами, третичными амидами.

Получение алкилбензолов по Вюрцу-Фиттигу.

### **8. Спирты и простые эфиры.**

Одноатомные спирты. Методы их получения из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов. Свойства спиртов. Спирты как слабые НО-кислоты. Спирты как основания Льюиса.

Методы получения одноатомных спиртов из алкенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, оксиранов.

Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген под действием галогеноводородов, галогенидов и оксогалогенидов фосфора. Реагенты регио- и стереоселективного замещения гидроксила на галоген. Дегидратация спиртов, образование алкенов и простых эфиров.

Нуклеофильные свойства спиртов. Получение и использование эфиров неорганических кислот (серной и фосфористой) в органическом синтезе.

Окисление первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов. Реагенты окисления на базе соединений хрома(VI), механизм реакции. Окисление с помощью диметилсульфоксида: превращение спиртов и тозилатов в альдегиды и кетоны. Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.

Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вицинальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вицинальных диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца).

Простые эфиры. Методы синтеза: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов, Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование гидропероксидов простых эфиров. Комплексы простых эфиров с кислотами Льюиса, соли триалкилоксония.

Оксираны. Методы их получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием нуклеофильных реагентов. (Механизм реакций, кислотный и основной катализ).

### **9. Реакции элиминирования.**

Реакции  $\beta$ -элиминирования. Классификация механизмов  $\beta$ -элиминирования. Направление E2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы, определяющие направление элиминирования. Стереохимия E2 элиминирования: *син*- и *анти*-процессы. Конкуренция E1 и S<sub>N</sub>1, E2 и S<sub>N</sub>2 реакций. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

### **10. Ароматичность. Ароматические углеводороды.**

Промышленные и лабораторные методы получения ароматических углеводородов. Каталитический риформинг нефтяного сырья и выделение аренов из продуктов коксования каменного угля. Лабораторные методы: реакция Вюрца-Виттига, тримеризация моно- и дизамещенных алкинов.

Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Молекулярные орбитали бензола. Аннулены. Аннулены ароматические и неароматические. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля для простых моноциклических аннуленов. Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен. Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения (пиррол, фуран, тиофен, пиридин) и их бензо-производные. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение величин энергии делокализации на один  $p$ -электрон), термодинамический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный. Понятие об антиароматичности. Антиароматичность на примерах циклобутадиена, аниона циклопропена, катиона циклопентадиенилия.

Ароматические катионы и анионы C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц.

Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов.

Свободно-радикальное галогенирование алкилбензолов.

### **11. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.**

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, кинетический изотопный эффект. Представление о  $s$ - и  $p$ -комплексах.

Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Ареновые ионы как модель переходного состояния реакции электрофильного замещения. Влияние заместителя на скорость и направление электрофильного замещения. Индуктивные и мезомерные эффекты заместителей. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Нитрование бифенила, нафталина и других аренов. Получение полинитросоединений.

Сульфирование ароматических соединений. Сульфлирующие агенты. Механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль в реакциях сульфирования на примере сульфирования фенола и нафталина. Превращения сульфогруппы.

Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирующие агенты. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. Механизм реакции и природа электрофильного агента

Введение фтора в ароматические соединения.

Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Синтез диарилметанов и триарилметанов.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в о- и п-положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакций и применение их в органическом синтезе.

### 12. Нуклеофильное ароматическое замещение.

Общие представления о механизме ароматического нуклеофильного замещения.

Механизм присоединения-отщепления ( $S_NAr$ ). Примеры  $S_NAr$  реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные s-комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование  $S_NAr$  реакций в органическом синтезе.

Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

$S_{Ar}1$ -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях гидролиза катионов арендиазония.

Механизм  $S_{RN}1$  в ароматическом ряду и область его применения. Иницирование ион-радикальной цепи.

### 13. Альдегиды и кетоны.

Методы синтеза альдегидов и кетонов из алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование, реакция Кучерова), спиртов (окисление) и производных карбоновых кислот (на основе металлоорганических соединений). Пиролиз солей карбоновых кислот. Гидроформилирование алкенов. Ацилирование и формилирование аренов.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов (кислотный и основной катализ). Защита карбонильной группы.

Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов. Взаимодействие карбонильных соединений с аммиаком (уротропин), первичными и вторичными аминами. Енамины, их получение и алкилирование. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами.

Кето-енольная таутомерия кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Енолят-ионы. Методы генерирования енолятов с помощью алколюлятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно затрудненных амидов. Строение енолятов (олигомерные структуры).

Алкилирование енолятов. Влияние полярности растворителя на региоселективность процесса (О- и С-алкилирование). Принцип ЖМКО. Равновесие между  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -енонами. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Использование формильных (гидроксиметиленовых) производных для региоселективного алкилирования кетонов.

Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. Нитрозирование кетонов и реакция с диоксидом селена.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Восстановительная димеризация кетонов до вицинальных диолов. Реакции гидридного переноса. Восстановление по Меервейну-Понндорфу-Верлею.

Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро. Восстановительное аминирование карбонильных соединений.

Восстановление альдегидов и кетонов комплексными гидридами алюминия и бора: литий-алюминийгидрид, борогидрид натрия, алкосиалюмогидриды.

Окисление карбонильных соединений. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру.

Альдольная конденсация, ее механизм. Внутри- и межмолекулярная реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами.

Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с “активной метиленовой группой” (Кневенагель).

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с цинковыми производными сложных эфиров (Реформатский). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -енонам (реакция Михаэля).

$\alpha,\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов, и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогенородов. Эпоксидирование  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов по связи  $C=C$ .

Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегидам и кетонам. Его региоселективность. Конденсация по Михаэлю. Механизм реакции.

#### **14. Карбоновые кислоты.**

Получение карбоновых кислот окислением спиртов, альдегидов, алкенов, алкилбензолов. Гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот. Синтезы на основе металлоорганических соединений. Синтезы на основе малонового эфира. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.

Строение карбоксильной группы. Образование ассоциатов. Диссоциация карбоновых кислот, зависимость константы диссоциации от природы заместителей.

Реакции карбоновых кислот. Декарбосилирование, пиролиз солей, галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), синтез алкилбромидов и -йодидов по Хундиккеру, Непредельные карбоновые кислоты: акриловая, метакриловая, олеиновая, эллаидиновая. Их свойства и применение. Незаменимые жирные кислоты.

Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли. Их взаимные переходы.

Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, оксалилхлорида. Свойства галогенангидридов: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения).

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алколятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Лактоны и методы их синтеза. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация, реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов.

Ангидриды. Методы получения. Реакции ангидридов кислот.



Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью  $P_2O_5$ ,  $SOCl_2$ ,  $POCl_3$ ), алкилирование амбидентного цианид-иона. Свойства нитрилов: гидролиз, восстановление комплексными гидридами металлов до аминов и альдегидов, взаимодействие со спиртами, аминами (синтез амидинов), магний- и литийорганическими соединениями.

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, синтез из нитрилов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса.

Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрестная конденсация сложных эфиров с эфирами щавелевой, угольной кислот или с эфирами ароматических кислот. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами: получение карбоновых кислот и кетонов.

Двухосновные карбоновые кислоты. Методы синтеза: окислительное расщепление циклоалкенов и циклических кетонов, окисление полиалкилбензолов и конденсированных ароматических соединений. Главные представители: щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая, фталевая, терефталевая кислоты. Промышленные методы получения.

Особенности поведения щавелевой и малоновой кислот. Диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации. Декарбоксилирование малоновой кислоты и ее использование в конденсациях с альдегидами (Кневенагель). Малоновый эфир и синтезы на его основе: алкилирование натриевого производного алкилгалогенидами и акцепторами Михаэля. Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация (Дикман).

Промышленные методы получения фталевой и терефталевой кислот, фталевого ангидрида. Фталимид: его получение, применение в синтезе первичных аминов и для создания защиты первичной амино-группы.

Малеиновый ангидрид, ацетилендикарбоновая кислота и ее диметиловый эфир как диенофилы.

### **15. Нитросоединения.**

Алифатические и ароматические нитросоединения. Их получение из алкилгалогенидов (амбидентный характер нитрит-иона) и нитрованием аренов. Строение нитро-группы (мезомерия).

СН-Кислотность. Восстановление в амины. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо-, гидразосоединения). Селективное восстановление нитрогруппы в динитроаренах. Бензидиновая перегруппировка.

### **16. Амины.**

Классификация аминов. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, нитрилов. Перегруппировки амидов и азидов карбоновых кислот (Гофмана, Курциус).

Амины как основания. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Влияние на основность аминов заместителей в ароматическом ядре. Алкилирование и ацилирование аминов. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Идентификация и разделение первичных, вторичных и третичных аминов с помощью бензолсульфохлорида (проба Хинсберга). Сульфамидные

препараты. Окисление и галогенирование аминов. Получение изонитрилов, их восстановление и гидролиз.

Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце ароматических аминов: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование, формилирование. Защита аминогруппы.

Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой.

### **17. Диазосоединения.**

Ароматические диазосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Тетрафторобораты и гексафторофосфаты арендиазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Реакции ароматических диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксильную-, циано-, нитрогруппу, фтор (Шиман)-, хлор, бром, иод, и водород.

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

Реакции нуклеофильного замещения в бензольном кольце, активированном диазогруппой.

Диазометан, его строение (структурное родство с  $N_2O$ ).

### **19. Фенолы.**

Методы получения фенолов из аренсульфокислот (щелочное плавление), арилгалогенидов, солей арендиазония. Получение фенола в промышленности из кумола (изопропилбензола).

Фенолы как HO-кислоты, влияние заместителей на кислотность фенолов. Амбидентный характер фенолят-ионов. С- и O-алкилирование фенолятов. Получение простых и сложных эфиров фенолов.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фталеины: фенолфталеин и флуоресцеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе (получение салициловой кислоты). Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману (салициловый альдегид).

Понятие о многоатомных фенолах (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин).

Окисление фенолов. Получение о- и п-бензохинонов, антрахинона. Окисление 9,10-дигидроксиантрацена (антрагидрохинона) кислородом как пример еновой реакции: промышленное получение перекиси водорода. Ароксильные радикалы.

### **20. Циклоалканы (алициклы) и их производные.**

Классификация алициклов. Энергия напряжения в алициклах и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах (угловое, торсионное, трансаннулярное) и подразделение алициклов на малые, средние и макроциклы.

Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана.

Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в креслообразной конформации циклогексана. Конформеры циклогексана (кресловидная и твист-форма). Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана.

Методы синтеза циклопропана, циклобутана и их производных. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (Демьянов).

### **21. Гетероциклические соединения.**

Классификация гетероциклов, их роль в природе и в различных областях производства.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол.

Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Пиррол как NH-кислота. Пиррол-калий и пиррол-магний галогениды, их реакции с электрофильными реагентами. Пиррол как структурная единица порфиринов. Понятие о строении и биохимической роли хлорофилла и гемоглобина.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом: пиридин и хинолин. Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окись пиридина и ее использование в реакции нитрования. Подвижность атома галогена в пиридиновом ядре в реакциях с нуклеофилами.

Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу.

### **22. Природные соединения.**

Моносахариды. Классификация и стереохимия. Тетрозы, пентозы и гексозы. Альдозы и кетозы. Стереохимия альдоз в проекциях Фишера и Хеворта. Глюкоза. Циклические полуацетальные формы глюкозы: глюкопиранозы и –фуранозы. Аномеры. Мутаротация. Синтез простых и сложных эфиров глюкозы. Гликозидная гидроксильная группа, понятие о гликозидах.

Дисахариды на примерах мальтозы, целлобиозы и фруктозы. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.

Полисахариды: крахмал, целлюлоза, хитин. Понятие о строении этих биополимеров.

Терпены, терпеноиды. Понятие об основных этапах биосинтеза. Участие КоА и АТФ.

### **23. Использование защитных групп в органическом синтезе.**

Защита карбонильной группы в альдегидах и кетонах: циклические ацетали и тиоацетали. Селективная защита одной из неравноценных карбонильных групп в молекуле.

Защита аминогруппы. Защитные группы.

### **24. Источники информации по органической химии.**

Реферативные журналы: РЖ Химия, Chemical Abstracts. Расположение информации в этих журналах, указатели. Методика поиска нужной информации.

Справочник по методам синтеза и свойствам органических соединений "Beilstein". Принципы расположения материала в справочнике. Методика поиска нужной информации.

### **Основная литература**

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. Ч. 2. С. 6-92.

2. Пентин Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008. 398 с.
3. Беккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. 527 с.

#### **Дополнительная литература:**

1. Лебедев А.Т. Масс - спектрометрия в органической химии.- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
2. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
3. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В Киселёва. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.
5. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. – М.: Мир, 1979.

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Химическая термодинамика. Предмет и метод термодинамики. Термодинамическая система, контрольная поверхность, среда. Термодинамические переменные и их классификации (внутренние, внешние, интенсивные, экстенсивные, обобщенные силы и обобщенные координаты и т. п.). Термодинамические процессы (обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные). Теплота и работа. Функции состояния и функционалы. Постулат равновесия. Постулат существования температуры. Абсолютная температура. Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ. Критическая точка и критические параметры. Теорема о соответственных состояниях. Виральные уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Его формулировка и запись в дифференциальной и интегральной формах. Внутренняя энергия как термодинамическая функция. Зависимость внутренней энергии от температуры и объема. Энтальпия как функция состояния. Вычисление работы для различных процессов в газах. Изохора, изотерма, изобара и адиабата. Циклические процессы (циклы Карно, Дизеля, Рэнкина).

Калорические коэффициенты (определение и вычисление калорических коэффициентов). Теплоты различных процессов. Понятие теплоемкости, виды теплоемкости. Эмпирические уравнения для зависимости теплоемкостей от температуры. Теплоемкости газов и кристаллических тел. Зависимость теплоемкости от температуры.

Термохимия. Теплоты химических реакций. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Его формулировки и вывод из первого начала термодинамики для закрытых систем. Связь  $Q_p$  и  $Q_v$ . Теплоты сгорания и теплоты образования. Их использование для расчета теплот химических реакций. Расчеты теплот путем комбинирования термохимических уравнений. Расчеты теплот химических реакций с использованием таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплот реакций от температуры. Уравнение Кирхгоффа в дифференциальной и интегральной формах.

Второй закон термодинамики, его различные формулировки и их взаимосвязь. Понятие энтропии. Изменение энтропии при различных обратимых процессах и вычисление энтропии из опытных данных. Вычисление энтропии идеальных газов. Изменение энтропии при необратимых процессах. Обоснования второго закона термодинамики. Коэффициент полезного действия тепловой машины. Цикл Карно в P-V и

T-S диаграммах. Теорема Карно–Клаузиуса и ее следствия. Абсолютная температура и термодинамическая шкала температур. Понятие о методе Каратеодори и сравнение двух способов обоснования второго закона термодинамики.

Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка и область его применимости. Свойства тел вблизи абсолютного нуля. Абсолютные значения энтропии. Статистическое определение энтропии.

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Определение функций состояния  $F$ ,  $G$ . Запись для них фундаментальных уравнений. Соотношения Максвелла и вывод с их помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Вычисление калорических коэффициентов из уравнений состояния. Определение  $C_p - C_v$ : Характеристические функции, их определение и свойства. Энергии Гельмгольца и Гиббса как характеристические функции. Условия равновесия и экстремумы характеристических функций. Уравнение Гиббса–Гельмгольца.

Химический потенциал. Его определение через производные от различных термодинамических функций и вычисление для идеального газа. Летучесть и ее вычисление для реальных газов. Использование летучести для определения химического потенциала реальных газов. Равновесие в поле внешних сил.

Статистическая термодинамика и термодинамика неравновесных процессов.

Механическое описание молекулярной системы. Микро- и макро состояния системы. Термодинамическая вероятность. Законы распределения Максвелла и Максвелла–Больцмана. Основные постулаты статистической термодинамики. Их использование для вычисления средних скоростей идеальных газов и заполнения энергии в молекулах.

Статистические средние значения микроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Метод функций распределения для канонического и микроканонического ансамблей.

Каноническая функция распределения Гиббса. Статистические выражения для основных термодинамических функций – внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Статистические расчеты энтропии, формула Больцмана.

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

Сумма по состояниям для электронного движения.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением.

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное термодинамическое равновесие, типы неравновесных термодинамических систем. Функция диссипации, скорость возникновения энтропии, неравенство Де-Донде. Переход потерянной работы в теплоту. Взаимосвязь потоков и сил, соотношение взаимности Онзагера.

Стационарное состояние и теорема Глансдорфа – Пригожина. Вычисление термодинамических сил.

Неравновесные процессы в однородных системах на примере протекания химических реакций.

Неравновесные процессы в непрерывных системах. Диффузия, термодиффузия, диффузионный термоэффект.

Химическое равновесие. Основное уравнение термодинамики. Химический потенциал, его физический смысл. Соотношение между химическими потенциалами компонента, входящего в несколько фаз гетерогенной системы. Химический потенциал реальных газов. Летучесть. Основное уравнение критика.

Методы расчета летучести: графические, по изотермам, метод, трактовка по Эткинсу. Роль химической переменной.

Химическое равновесие. Связь между изменениями химического потенциала и константой равновесия. Уравнение изотермы (вывод, трактовка). Стандартная энергия Гиббса. Способы выражения  $K_p$  и  $K_c$ . Уравнение изотермы и направление химической реакции. Комбинирование равновесий. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары и изохоры химической реакции, его формы.

Полное интегральное уравнение изобары. Уравнение нормального сродства. Тепловой закон Нернста, 3-й закон термодинамики. Постулат Планка. Расчет абсолютных значений энтропии. Приближенные методы расчета. Расчет равновесий по стандартным данным. 1-ое, 2-ое приближение. 3-е приближение. Метод Темкина-Шварцмана. Пример расчета  $\Delta G = f(T)$ .

Фазовые равновесия. 3-е приближение. Метод Темкина-Шварцмана. Пример расчета  $\Delta G = f(T)$ . Фазовые равновесия. Основные понятия и определения.

Правило фаз Гиббса. Примеры. Уравнение Клайперона-Клаузиуса. Его формы. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды, плоская и большая.

Задача на диаграмму воду. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода. Диаграмма серы. Диаграмма фосфора. Энантиотропия и монотропия. Двухкомпонентные системы. Объемная двухкомпонентная диаграмма.

Диаграмма с простой эвтектикой. Термический анализ. Правило рычага. Растворы солей. Решение задач на простую эвтектику.

Системы, образующие химические соединения с конгруэнтной и инконгруэнтной температурами плавления. Задача NaCl.

Физико-химический анализ. Принципы непрерывности и соответствия. Учение Курнакова о сингулярных точках. Твердые растворы внедрения и замещения. Твердые растворы компонентов, которые неограниченно и ограниченно растворимы. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

Объемная трехкомпонентная диаграмма. Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом. Трехкомпонентная диаграмма образования кристаллогидратов.

Термодинамика растворов. Растворы. О молекулярной структуре растворов. О характере теплового движения в жидкости. Структурные особенности воды. Межмолекулярные взаимодействия в растворах теории растворов.

Идеальные предельно разбавленные и неидеальные растворы. Парциальные мольные величины. Методы их определения. Термодинамика многокомпонентных смесей. Количественная связь термодинамических потенциалов раствора с его составом. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Давление насыщенного пара растворов. Закон Рауля. Термодинамический вывод закона Рауля. Реальные растворы, достоинства и недостатки отклонения от закона Рауля. Метод активности. Равновесие пар-жидкость в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

Первый закон Коновалова. Разделение растворов путем перегонки. Фракционная

перегонка. Перегонка с водяным паром. Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова.

Типы диаграмм. Системы из 2-х ограниченно растворимых жидкостей (частично смешанные жидкости). Давление пара частично смешивающихся жидкостей. Первый случай.

Давление пара частично смешивающихся жидкостей. Второй случай. Коэффициент распределения. Экстракция из растворов. Задача по экстракции. Растворимость газов в жидкостях.

Эбуллиоскопия и криоскопия. Образование твердых растворов. Роль диссоциации и ассоциации веществ. Осмотическое давление растворов. Его значение.

Термодинамика осмотического давления. Химическая кинетика. Основные понятия кинетики. Скорость химической реакции. Порядок и молекулярность.

Различия в порядке и молекулярности. Реакции 1-го, 2-го, 3-го рода.

Реакции n-го, 0-го порядка. Реакции дробных порядков. Методы определения порядка химической реакции. Интегральный и дифференциальный методы. Методы интегральные (аналитический и графический подбор, по периоду полураспада). Дифференциальные методы (графический).

Метод Вант-Гоффа. Графический вариант метода Вант-Гоффа. Сложные реакции. Обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

Формальная кинетика. Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Порядок реакции. Реакции переменного порядка и изменение порядка реакции в ходе реакции. Молекулярность элементарных стадий.

Кинетика односторонних реакций 1, 2 и 3 порядка. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул. Методы определения порядка реакций. Сложные химические реакции. Обратимые, двусторонние и последовательные реакции первого порядка. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

Кинетика реакций в открытых системах. Реактор идеального смешения, реактор идеального вытеснения на примере реакций 1 и 2 порядков.

Теории химической кинетики. Влияние температуры на скорость химических реакций. Основные положения теории Аррениуса. Уравнение Аррениуса, его формы. Связь между энергией активации и тепловым эффектом реакции. Понятие истинной и кажущейся (опытной) энергии активации. Способы определения опытной энергии активации и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.

Теория активных соударений (ТАС). Основные положения. Понятие среднего объема сферы и числа столкновений. Учет сил притяжения и отталкивания (понятие эффективного диаметра столкновений). Причины отклонения теоретических значений константы скорости от экспериментальных (стерический фактор). Недостатки ТАС.

Теория активированного комплекса (ТАК). Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации. Уравнение Лондона. Полуэмпирическая формула Морса. Понятие координаты реакции. Задачи, решаемые при построении поверхности потенциальной энергии.

ТАК: Вывод основного уравнения. Основные положения: понятие адиабатного элементарного акта. Скорость перехода активированного комплекса через потенциальный барьер. Уравнение Эйринга. Понятие трансмиссионного коэффициента.

Термодинамический аспект ТАК. Связь между константой равновесия и изменением энергии Гиббса. Выражение константы скорости реакции через термодинамические функции. Физический смысл стерического множителя.

Расчет степеней свободы для многоатомной молекулы. Типы бимолекулярных реакций. Взаимодействие 2-х атомов: сопоставление ТАК и ТАС. Многоатомные молекулы: второе определение стерического множителя.

Мономолекулярные реакции. Схема Линдемана. Анализ кинетического уравнения. Влияние добавок на скорость мономолекулярной реакции. Мономолекулярные реакции в ТАК (анализ уравнения Эйринга). Мономолекулярные реакции в ТАС. Причины наблюдаемых отклонений. Поправка Хиншельвуда. Понятие эффективного числа независимых осцилляторов.

Тримолекулярные реакции. Влияние температуры на скорость тримолекулярных реакций. Схема Траутца. Потенциальный барьер тримолекулярной реакции. Тримолекулярные реакции с позиций ТАК и ТАС. Сравнение ТАК и ТАС. Анализ достоинств и недостатков.

Кинетика реакций в растворах. «Клеточный эффект». Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Кинетика ионных реакций в растворах. Первичный и вторичный солевые эффекты.

Кинетика гетерогенных процессов. 1-й и 2-й законы Фика. Влияние температуры на скорость диффузии. Области протекания гетерогенных реакций: кинетическая, внутридиффузионная, внешнедиффузионная. Влияние температуры на скорость гетерогенных реакций.

Кинетика топохимических реакций. Механизм топохимических реакций. Законы образования ядер. Уравнение Ерофеева-Колмогорова.

Цепные реакции. Особенности цепных реакций. Пределы воспламенения. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Кинетика цепных реакций.

Фотохимические реакции. Законы фотохимии. Квантовый выход. Квантовый выход первичной фотохимической реакции. Фотохимические и фотофизические процессы. Кинетическая схема Штерна-Фольмера.

Электропроводность растворов электролитов. История, значение. Проводники I и II рода. Растворы электролитов и электропроводность. Причины устойчивости ионов в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Теория электролитической диссоциации. Экспериментальные факты, способствовавшие появлению теории. Основные положения теории Аррениуса (степень диссоциации, константа диссоциации, изотонический коэффициент ( $i$ )). Недостатки классической теории ЭД. Приложения теории ЭД ( $\square$ , термодинамическое равновесие,  $K_w$ , рН и др.). Причины электролитической диссоциации: ионофоры и ионогены, распределение ионов в растворе.

Активность. Средний ионный коэффициент активности. Сильные и слабые электролиты. Правило ионной силы Льюиса и Рендала. Распределение ионов в растворе по Аррениусу и Гхошу.

Электростатическая теория сильных электролитов (Теория Дебая-Гюккеля): модель раствора (физическая сущность теории, ионная атмосфера). Основные положения теории Дебая-Гюккеля. Теоретический расчет коэффициента активности на основании теории Дебая-Гюккеля. Преимущества предельного закона Дебая.

Причины ограниченной применимости предельного закона Дебая. Умеренно-концентрированные и концентрированные растворы (II и III приближения теории Дебая-



Гюккеля). Ионная ассоциация в растворах электролитов. Неравновесные явления в растворах электролитов (начало).

Неравновесные явления в растворах электролитов. Электропроводность электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Влияние концентрации на электропроводность. Формула Кольрауша. Методика определения электропроводности (самостоятельно). Подвижность ионов. Закон Кольрауша.

Аномальная подвижность  $H^+$  и  $OH^-$ : теория Бернала и Фаулера. Числа переноса. Схема Гитторфа. Методы определения чисел переноса: метод Гитторфа, метод движущейся границы. Связь между движением ионов и их концентрацией.

Электрофоретический и релаксационный эффекты. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Уравнение Онзагера. Электрическая проводимость неводных растворов. ЭДС.

Электрохимия. Равновесные свойства межфазных заряженных границ. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Потенциал нулевого заряда. Адсорбция как причина образования ДЭС.

Строение границы раздела «электрод-раствор»: модель Гельмгольца, строение ДЭС в отсутствие и присутствии специфической адсорбции. Причины возникновения двойного электрического слоя. Гальванический элемент. Обратимые и необратимые гальванические элементы. Гальвани- и вольта-потенциалы. Электродвижущая сила: I и II законы Вольта. Методика определения ЭДС (самостоятельно).

Знаки ЭДС. Уравнение Нернста. Типы электродов и гальванических цепей. Диффузионный потенциал. Расчет диффузионного потенциала. Цепи с переносом и без переноса. Термодинамика электрохимического элемента.

Кинетика электрохимических процессов. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Ток обмена. Концентрационная поляризация. Электрохимическая поляризация. Напряжение разложения. Перенапряжение. Перенапряжение  $H_2$ .

Катализ. Определения. История. Роль катализа в химии. Классификация катализаторов и каталитических процессов. Роль катализа в промышленности. Основные характеристики катализаторов: активность, селективность.

Кинетика гомогенных каталитических реакций. Снижение энергии активации при каталитических процессах. (Стадийная и ассоциативная схемы катализа).

Время жизни и регенерация катализаторов. Яды и активаторы. Модифицирование катализаторов. Компенсационный эффект.

Кислотно-основной катализ. Дуалистическая теория кислотно-основного катализа. Каталитическая активность и сила кислот и оснований. Уравнение Бренстеда. Катализ апротонными кислотами. Первичный и вторичный солевой эффекты. Объяснение первичных и вторичных солевых эффектов в рамках теории сильных электролитов.

Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных.

Гетерогенный катализ. Теоретические представления в гетерогенном катализе. Теория активных ансамблей. Теория Баландина. Геометрическое соответствие. Энергетическое соответствие. Электронные представления в катализе.

### **Основная литература**

1. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – М. : Изд-во Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 520 с.

2. Бутырская Е.В. Компьютерная химия. Основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М. : Изд-во Солон-Пресс, 2011. – 224 с.
3. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный : Издательский дом «Интеллект», 2013. – 504 с.

#### **Дополнительная литература**

6. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем /Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 331 с.
7. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.  
<http://sun.tsu.ru/limit/2016/000056936/000056936.djvu>
8. Мухленов И.П. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. 272 с.
9. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с. <http://sun.tsu.ru/limit/2016/000343275/000343275.pdf>
10. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002. – 413 с.

### **ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Радикальная полимеризация Мономеры. Инициирование процесса физическими воздействиями и высокотемпературное химическое инициирование. Инициирование процесса при низких температурах. Окислительно-восстановительные системы инициирования. Реакции переноса цепи, возможности регулирования молекулярной массы. Кинетический анализ процесса. Реакции роста цепи, особенности полимеризации диеновых мономеров. Реакции обрыва цепей.

Общие закономерности ионной полимеризации. Формы существования активных центров. Понятие об ионно-координационных процессах. Катионная полимеризация. Основные мономеры. Способы инициирования катионной полимеризации, понятие о сокатализаторах. Реакции роста цепи, особенности полимеризации диеновых мономеров. Реакции ограничения роста цепи.

Анионная полимеризация. Основные мономеры. Инициирование полимеризации щелочными металлами и их соединениями. Реакции роста цепи под действием соединений щелочных металлов. Роль природы противоиона и полярности среды. Реакции ограничения роста цепи. Понятие о «живых» полимерах. Регулирование молекулярной массы каучуков при ионно-координационной полимеризации.

Анионно-координационная полимеризация под действием соединений переходных металлов. Способы получения катализаторов. Реакции роста цепи при анионно-координационной полимеризации. Механизм стереорегулирования при полимеризации олефинов и диенов.

Сополимеризация. Статистическая сополимеризация, уравнение состава и его анализ. Способы получения чередующихся сополимеров. Особенности химического строения и способы получения блок- и привитых сополимеров.

Поликонденсация, ее отличия от полимеризации. Исходные вещества и влияние их функциональности на строение получаемого полимера. Основы кинетики поликонденсации. Равновесные и неравновесные реакции. Способы проведения и особенности неравновесных процессов. Равновесная поликонденсация, способы ее проведения. Роль деструктивных и обменных реакций, влияние соотношения реагентов.

Химические реакции в полимерах, их классификация. Реакции полимераналогичных превращений, примеры получения новых полимеров. Различные реакции на основе ненасыщенных каучуков. Модификация синтетических каучуков на стадиях синтеза и переработки. Макромолекулярные реакции, их разновидности. Линейное удлинение цепей. Получение сетчатых полимеров на основе олигомеров. Получение сетчатых полимеров. Реакции вулканизации, их общие закономерности. Возможности вулканизации насыщенных каучуков. Вулканизация каучуков серой, роль ускорителей вулканизации. Возможности вулканизации каучуков с функциональными группами. Реакции деструкции, их разновидности. Механическая и термодинамическая деструкция, их особенности и роль при переработке полимеров. Термоокислительная деструкция и старение полимеров. Провостарители, их типы и механизм действия. Явление синергизма.

Классификация полимеров по химическому составу и строению. Изомерия в полимерных цепях, стереорегулярные полимеры. Конфигурация и конформация макромолекул. Основные модели полимерных цепей: свободносочлененная цепь, цепь с фиксированными углами. Характеристики размеров и формы полимерных цепей. Внутреннее вращение и поворотная изомерия. Полимеры с хиральными центрами. Конформация макромолекул и конформационная энергия.

Релаксационные процессы в полимерах, спектр времен релаксации. Взаимосвязь температуры и времени в релаксационном процессе. Уравнение Вильямса-Лэндела-Ферри. Свойства растворов полимеров различных концентраций. Понятие о качестве растворителя. Основы теории растворов, тепловые эффекты и вероятность процесса растворения.

. Набухание полимеров, влияние природы полимера и растворителя. Статистическая теория равновесного набухания сетчатых полимеров, расчет плотности цепей сетки. Особенности течения полимеров, аномалии вязкости. Явления тиксотропии и реопексии. Ориентация макромолекул при течении, ньютоновская и эффективная вязкости. Кривые течения полимеров и реологические константы. Влияние температуры и молекулярной массы полимера на его вязкость.

Физические состояния полимеров, их основные черты и характер взаимных переходов. Анализ термомеханической кривой аморфного полимера. Пластификация полимеров и ее виды. Изменение свойств полимеров при пластификации и его причины. Понятие о временных пластификаторах.

Надмолекулярные структуры и их типы, понятие о кластерах. Переходы между состояниями в аморфном полимере. Структурное стеклование. Релаксация напряжения и деформации в полимерах линейного или сетчатого строения. Явление механического гистерезиса.

Кристаллическое состояние полимера. Кинетика процесса кристаллизации и типы образующихся структур. Механические свойства закристаллизованных полимеров.

Основы термодинамики высокоэластической деформации. Природа упругих сил, кинетическая теория высокоэластичности, ее основные предпосылки и выводы. Кинетическая теория высокоэластичности, уравнение для одноосного растяжения. Отклонения от теории Муни-Ривлина и его применение. Высокоэластическое состояние полимеров. Термоэластопласты и сетчатые полимеры. Строение ненаполненного сетчатого эластомера, природа связей, эффективная плотность цепей сетки.

Обобщенная схема физических состояний полимеров и переходов. Понятие о критической молекулярной массе. Особенности поведения полимеров сетчатого строения.

Влияние строения полимера на температуру его стеклования. Механические свойства стеклообразных полимеров, явление вынужденной эластичности.

Применение реакций поликонденсации в промышленном синтезе каучуков и других полимеров, применяемых в резиновой промышленности.

Полимеры с разветвленными макромолекулами. Виды разветвленности, методы оценки длинноцепочечной разветвленности.

Адгезия и аутогезия полимеров, понятия и теории. Роль явлений в процессах переработки каучуков и производства резиновых изделий.

Проницаемость полимеров по отношению к газам и парам. Влияние природы полимера, газа и температуры.

Возможности применения реакций полимераналогичных превращений в производстве синтетических каучуков.

### **Основная литература**

1. Купцов А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М. : Техносфера, 2013. – 696 с.
2. Кулезнев В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М. : Лань, 2014. – 368 с.
3. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров / В.В. Киреев. – М.: Издательство Юрайт, 2013. - 602 с. – Серия. Бакалавр. Углубленный курс.

### **5.2. Дополнительная литература**

1. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Учебное пособие: Казань, 2002.
2. Казицина Л. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-, и масс-спектропии в органической химии : Учебное пособие для студентов химических специальностей университетов / Л. Казицина, Н. Куплетская. – М.: Издательство Московского университета , 1979. – 238 с.
3. Полимеры в биологии и медицине / Коллектив авторов / под ред. М. Дженкинса // Пер с англ. О.И. Киселева; науч. ред. Н.Л. Клячко. – М. : Научный мир, 2011. – 256 с.
4. Оудиан Д. Основы химии полимеров / Д. Оудиан. – М. : Мир, 1974 – 615 с.  
<http://sun.tsu.ru/limit/2016/000079020/000079020.djvu>