

ПРОГРАММА

государственного экзамена по химии для студентов ХФ ТГУ направление подготовки 020100 – Химия (бакалавры)

Раздел I. *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, правила 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: насыщаемость 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. Трактовка полярных связей согласно концепции поляризации ионов. Химическая связь в комплексных соединениях. Состав комплексных соединений, пространственная конфигурация комплексных ионов. Положение в периодической системе элементов, являющихся типичными комплексообразователями и донорными атомами моно- и полидентантных лигандов. Элементы теории кристаллического поля.

Связь в жидких и твердых веществах. Типы кристаллических решёток. Зависимость физических свойств веществ от их структуры. Температуры плавления и кипения в рядах веществ сходного состава, образованных элементами одной группы.

5. Общая характеристика элементов периодической системы

5.1. Первая группа Периодической системы Д.И. Менделеева. Щелочные элементы (ЩЭ).

Общая характеристика ЩЭ. Нахождение элементов первой группы в природе. Важнейшие минералы: сподумен (литий), каменная соль, альбит, криолит, глауберова соль (натрий), сильвинит, карналлит (калий), лепидо-лит, карналлит (рубидий), поллуцит (цезий). Франций – радиоактивный ЩЭ.

Получение ЩЭ в металлическом состоянии из природного сырья. Изменение химической активности ЩЭ в металлическом состоянии по ряду литий-цезий (отношение к воде, кислороду, азоту).

Соединения ЩЭ с неметаллами – получение, строение, свойства гидридов, галогенидов, сульфидов, нитридов. Изменение термической устойчивости и состава кислородных соединений в группе ЩЭ. Оксиды, пероксиды, супероксиды, озониды.

Гидроксиды ЩЭ. Получение, строение, свойства, применение едкого натра, едкого кали.

Свойства, получение, применение солей ЩЭ – нитратов, сульфатов, галогенидов. Кристаллогидраты наиболее практически важных солей ЩЭ. Изменение степени гидратации катионов ЩЭ в водных растворах их солей по ряду литий-цезий. Получение соды (аммиачный и сульфатный метод) и поташа. Каустификация соды. Калийные удобрения. Малорастворимые соли лития, натрия и калия.

Изменение термической устойчивости карбонатов, нитратов, сульфатов в ряду литий-цезий. Изменение в том же ряду температуры плавления и электропроводности галогенидов ЩЭ. Комплексообразующие свойства катионов ЩЭ. Особые свойства соединений лития.

Применение ЩЭ в промышленности. Использование ЩЭ в металлическом состоянии в качестве теплоносителей в ядерной энергетике. Биологическая роль соединений ЩЭ (калий-натриевый «насос», препараты лития, калия в медицине).

5.2. Пятая группа Периодической системы Д.И. Менделеева – азот, фосфор, элементы подгруппы мышьяка – мышьяк, сурьма, висмут.

Азот и фосфор – «типические» (по Менделееву) элементы пятой группы. Закономерное усиление металлических свойств от азота и фосфора к элементам подгруппы мышьяка.

Азот

Общая характеристика азота. Распространенность и нахождение азота в природе (воздух, органические азотсодержащие соединения, селитры, нитриты). Строение молекулы азота (методы МО и ВС). Уникальные физические и химические свойства молекулярного азота. Энергия тройной, двойной и одинарной связи азот-азот.

Сопоставление энергетических характеристик связей азот-азот, углерод-азот, углерод-углерод. Получение азота в лаборатории и промышленности. Применение молекулярного азота.

Современные методы связывания атмосферного азота (синтез аммиака, оксида азота (II), цианамид кальция, нитрогенильных комплексов).

Аммиак. Строение, физические и химические свойства. Получение аммиака в лаборатории. Сжижение аммиака. Физико-химические условия промышленного синтеза аммиака. Катализаторы синтеза аммиака. Равновесие взаимодействия аммиака с водой. Гидраты аммиака. Проблема существования гидроксида аммония. Соли аммония, их получение и свойства. Строение иона аммония. Термическая устойчивость солей аммония – производных важнейших минеральных кислот. Гидролиз солей аммония. Применение аммиака и солей аммония. Аммиакаты как пример комплексных азотсодержащих соединений.

Гидразин и гидроксилламин, состав и свойства. Сравнение основных и окислительно-восстановительных свойств аммиака, гидразина и гидроксилламина. Азотистоводородная кислота и её соли (азиды).

Кислородные соединений азота. Природа связи азот-кислород.

Состав, строение и закономерности в изменении свойств оксидов азота: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 (дипольный момент, межмолекулярное взаимодействие, взаимодействие с водой, термическая устойчивость, кислотные свойства). Получение оксидов азота. Схема MO для NO , сопоставление свойств NO и NO^+ . Радикальные реакции NO (взаимодействие с O_2 , Cl_2), NO_2 (реакции нитрования органических веществ). Анионные (NO_2^- , NO_3^-) и катионные (NO^+ , NO_2^+). Формы оксидов азота (III), (V).

Получение, сопоставление строения и свойств азотистой HNO_2 и азотной HNO_3 кислот: устойчивость, кислотные и окислительно-восстановительные свойства водных растворов. Зависимость состава продуктов взаимодействия азотной кислоты с металлами от концентрации кислоты и природы металла. Нитриты и нитраты, получение, свойства, их роль в технике. Гипоазотистая кислота $(HON)_2$.

Фосфор

Распространенность фосфора и формы его нахождения в природе (фосфаты элементов – металлов – фосфориты, апатиты, монацит; фосфорсодержащие органические соединения – нуклеиновые кислоты и др.). Валентные состояния фосфора.

Аллотропные модификации фосфора. Условия стабильности белого и красного фосфора. Строение белого и красного фосфора, физические и химические свойства. Свечение фосфора. Взаимодействие фосфора с металлами и неметаллами. Получение и применение красного и белого фосфора в промышленности.

Водородные соединения фосфора. Способы получения фосфина. Соли фосфония, их термическая и гидролитическая устойчивость.

Галогениды фосфора. Получение, свойства.

Кислородные соединения фосфора – оксиды, кислородсодержащие кислоты. Оксид фосфора (III), получение, строение молекулы, свойства. Фосфористая кислота, получение, строение, свойства, фосфиты. Фосфорноватистая кислота, получение, строение, свойства. Гипофосфиты. Фосфорноватая кислота, её соли.

Оксид фосфора (V), получение, строение молекулы, свойства. Получение и взаимные переходы орто-, ди(пиро)- и метафосфорной кислот. Строение и свойства фосфорных кислот и их солей. Аналитические методы их идентификации. Гидролиз фосфатов. Полиметафосфаты. Сравнение кислотных, окислительно-восстановительных свойств и термической устойчивости кислородсодержащих кислот фосфора (I), (III), (V). Фосфорные удобрения и моющие средства на основе фосфатов. Роль производных фосфорной кислоты в биологических процессах.

Элементы подгруппы мышьяка – мышьяк, сурьма, висмут.

Склонность элементов подгруппы мышьяка к образованию химической связи с серой. Минералы мышьяка (реальгар, аурипигмент), сурьмы (сурьмяный блеск), висмута (висмутовый блеск). Получение мышьяка, сурьмы, висмута из природного сырья. Физические и химические свойства, применение мышьяка, сурьмы, висмута. Сплавы сурьмы и висмута, сплав Вуда.

Важнейшие соединения мышьяка (V) и (III): оксиды (V) и (III), мышьяковая и мышьяковистая кислоты, арсенаты и арсениты. Сульфиды и тиосоли мышьяка (V) и (III). Проявление амфотерных свойств соединениями мышьяка. Сравнение окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств однотипных соединений мышьяка (V) и (III).

Кислородные соединения сурьмы: оксиды (V) и (III), сурьмяная и сурьмянистая кислоты, антимонаты и антимониты. Сопоставление окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений сурьмы (V) и (III). Состояние сурьмы (V) и (III) в водных растворах. Галогениды сурьмы (V) и (III), их гидролиз. Сульфиды и тиосоли сурьмы (V) и (III).

Важнейшие соединения висмута (III) – оксид и гидроксид, соли и оксосоли, сульфид висмута (III). Состояние висмута (III) в водных растворах. Соединения висмута (V) – висмутаты, их получение и свойства сильнейших окислителей.

Водородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута, получение, строение, свойства. Применение соединений элементов подгруппы мышьяка в промышленности. Токсичность соединений мышьяка, сурьмы, висмута.

Сопоставление состава, строения, характера химической связи, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств, термодинамических характеристик однотипных соединений элементов главной подгруппы (простых веществ, гидридов, галогенидов, оксидов, кислородсодержащих кислот).

Сравнение химических свойств элементов главной и побочной подгрупп Периодической системы.

5.3. Побочная подгруппа пятой группы Периодической системы Д.И. Менделеева (ванадий, ниобий, тантал).

Общая характеристика элементов пятой группы. Нахождение в природе. Ванадий – рассеянный элемент. Минералы ниобия – тантала (лопарит, колумбит, танталит). Валентные состояния элементов пятой группы.

Металлические ванадий, ниобий, тантал, их физические и химические свойства, получение, применение. Ванадиевые стали.

Соединения элементов пятой группы со степенью окисления (V). Оксиды (V) ванадия, ниобия, тантала, получение, свойства. Ванадий (V), ниобий (V) и тантал (V) в водных растворах. Влияние pH среды на состояние ионов элементов пятой группы в водных растворах. Изополисоединения ванадия. Ванадаты, ниобаты, танталаты – получение, свойства. Использование фторониобатов и фторотанталатов для разделения смесей ниобий-тантал методом дробной кристаллизации. Принципы экстракционного и хроматографического разделения смесей ниобий-тантал.

Изменение устойчивости соединений с высшими и низшими степенями окисления в ряду ванадий-тантал. Получение соединений ванадия (IV), (III), (II) в водных растворах, состояние ионов; гидролиз соединений ванадия с различными степенями окисления. Сопоставление окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений ванадия со степенями окисления (V), (IV), (III), (II).

Ответы на перечисленные вопросы необходимо строить по плану:

- а) Энергетические уровни атомов. Закономерности в изменении радиусов атомов (ионов), энергии ионизации, сродства к электрону.
- б) Проявляемые степени окисления элементов. Закономерности обсуждения их устойчивости с обсуждением причин,
- в) Специфика элементов подгруппы сравнительно с соседними элементами (справа и слева в таблице Д.И. Менделеева).
- г) Свойства простых веществ и их строение, Типы связей; физические и химические свойства, закономерности их изменения в подгруппах, группах, периодах.
- д) Методы получения основных соединений в лабораторных и промышленных условиях.
- е) Водородные соединения элементов и их свойства.
- ж) Оксиды, гидроксиды. Изменение полярности связей Э-О, Э-Н, Э-О-Н. Диссоциация гидроксидов по кислотному, основному и амфотерному типам. Донорно-акцепторные свойства элементов и их способность к комплексообразованию.

Литература

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1, 2. – СПб: Лань, 2003. - 656; 688 с.

2. Некрасов Б.В. Основы общей химии: Т. 1, 2. – М.: Химия, 1972-1973.- 656; 688 с.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1979. – 677 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. –3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1998. – 743 с.
5. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. - М.: Высшая школа, 1978. – 302 с.
6. Мартыненко Л.И., Спицын В.И. Неорганическая химия. Ч. I и II. Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1991, 1994. –480 с., 624 с.
7. Мартыненко Л.И., Спицын В.И. Избранные главы неорганической химии. Вып 1, 2. Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1986, 1988. – 232 с., 256 с.
8. Полинг Л. Общая химия. - М.: Мир, 1974. – 845 с.
9. Реми Н. М.: Курс неорганической химии. Т. I, II. – М.: Мир, 1979. – 824 с., 775 с.
10. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1990. – 432 с.
11. Фримантл М. Химия в действии: В 2-х т. – М.: Мир, 1998.
12. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии: В 2-х т. – М.: Мир, 2002.
13. Неорганическая химия: В 3-х т./Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.1.: Физико-химические основы неорганической химии. – М.: Изд. Центр «Академия», 2004. – 240 с.
14. Неорганическая химия: В 3-х т./Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.1.: Химия непереходных элементов. – М.: Изд. Центр «Академия», 2004. – 368 с.
15. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Основы теоретической химии. – М.: Изд. Центр «Академия», 2004. – 352 с.
16. Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикология. /Под ред. Дж. Уэра. – М.: Мир, 1993. – 192.
17. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. /Под ред. Х. Зигеля, А. Зигеля. – М.:Мир, 1993. –366 с.
18. Ершов Ю.А., Плетнева Т.В. Механизм токсического действия неорганических соединений. – М.: Медицина, 1989. – 272 с.
19. Экологическая химия. Основы и концепции. /Под ред. Ф. Кортэ, - М.: Мир, 1997. – 395 с.
20. Зеленин К.Н. Что такое экология? //Соровский образовательный журнал. – 2003. – Т.6, №6. – С. 32-36.

Раздел II. *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.

2.1. 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.

Кислотно-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.

Явление гидролиза. Константа и степень гидролиза. Гидролиз с точки зрения протолитической теории кислот и оснований.

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

Равновесие в гетерогенной системе осадок-раствор. Произведение растворимости. Факторы, влияющие на растворимость малорастворимых соединений.

Окислительно-восстановительные реакции. Редоксипереходы. Константа равновесия, окислительно-восстановительный потенциал, уравнение Нернста.

Реакции комплексообразования. Константа устойчивости комплексов. Использование комплексообразования для обнаружения, разделения и маскировки ионов, определения, для растворения осадков.

2.2 . 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. 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. Комплексонометрия. 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 фиксации 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.

Литература

1. Основы аналитической химии /Под ред. Ю.А. Золотова. В 2-х т.- М.: Высшая школа, 2000.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство /Под ред. Ю.А. Золотова.- М.: Высшая школа, 2001.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн.- М.: Дрофа, 2002.
4. Янсон Э.В. Теоретические основы аналитической химии. - М.: Высшая школа, 1987.
5. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа /Пер. с нем.- М.: Мир, 1997.
6. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т.: Пер. с англ. /Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера.- М.: Мир, 2004.
7. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.. Аналитическая химия. В 2-х т.- М.: Химия, 1990.
8. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х т.- М.: Мир, 1979.
9. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. -М.: Мир, 1978.- 462 с.
10. Быкова Л.Н., Новиков Л.В., Чеснокова О.А. Аналитическая химия /Под ред. Л.Н. Быковой.- М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2002.
11. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа.- М.: Химия, 1973.
12. Алексеев В.Н. Количественный анализ.- М.: Химия, 1972.
13. Доерфель К. Статистика в аналитической химии /Пер. с нем. – М.: Мир, 1994.

Раздел III. *Органическая химия*

3.1. Основные понятия органической химии.

Гомологические ряды. Основные положения теории химического строения органических соединений. Типы связей, их характеристики и пространственное строение. Структурная и пространственная изомерия.

3.2. Электронные представления в органической химии.

Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Индуктивный и мезомерный эффект.

3.3. Оптическая активность органических соединений.

3.4. Строение и реакционная способность органических соединений.

Классификация реагентов: радикальные, электрофильные и нуклеофильные, их использование для синтеза органических соединений. Промежуточные частицы, переходное состояние и механизм реакции. Энергетические диаграммы реакций.

3.5. Основные принципы номенклатуры органических соединений.

3.6. Алканы.

Понятие о конформации и конфигурации. Реакционная способность C-H связей. Свободно-радикальные реакции: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление. Крекинг и пиролиз алканов.

3.7. Алкены.

Способы образования двойной связи. Реакции электрофильного присоединения к алкенам, механизм. Перекисный эффект. Радикальные реакции алкенов. Окислительное превращение алкенов: цис- и транс-гидроксилирование, озонлиз.

3.8. Алкадиены.

Сопряженные алкадиены. Их особые свойства.

3.9. Алкины.

Реакции электрофильного присоединения, замещение водорода на металл.

3.10. Сравнительная характеристика химических свойств алканов, алкенов и алкинов.

3.11. Арены.

Строение. Ароматичность. Правило Хюккеля. Устойчивость к окислению. Реакции электрофильного, нуклеофильного и радикального замещения. Механизм реакций. Правила ориентации. Согласованная и несогласованная ориентация.

3.12. Галогенопроизводные углеводородов.

Основные представления о механизме нуклеофильного замещения у насыщенного атома углеводорода (SN_1 , SN_2). Реакции элиминирования (E_1 , E_2).

3.13. Магний- и литийорганические соединения.

Получение, реакции.

3.14. Спирты.

Одноатомные и многоатомные спирты. Строение. Основные реакции спиртов. Простые эфиры.

3.15. Фенолы.

Строение. Реакционная способность.

3.16. Альдегиды и кетоны.

Строение. Реакции нуклеофильного присоединения. Реакции, отличающие альдегид от кетона.

3.17. Карбоновые кислоты и их производные.

Кислоты предельные, непредельные, одно- и двухосновные. Гидро-, оксо- и аминокислоты. Связь строения и реакционной способности. Производные кислот.

3.18. Азотсодержащие соединения.

Амино-, нитро-, азо- и diaзосоединения. Влияние строения на химические свойства.

3.19. Гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол, пиридин, хинолин.

Строение, химические свойства.

Методические указания к ответу

Ответ составлять по схеме:

- а) строение класса органических соединений;
- б) номенклатура и классификация;
- в) реакционная способность класса;
- г) типы, механизм и примеры реакций;
- д) основные пути синтеза и использование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терней А. Современная органическая химия. Т.1-2. М.: Мир, 1981.
2. Петров А.А., Вальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1981.
3. Моррисон Р., Войд Р. Органическая химия.- М.: Мир, 1974.
4. Агрономов Н.А. Избранные главы органической химии.- М.: Мир, 1990.
5. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Ч. I и II. – М.: Химия, 1964.
6. Механизмы органических реакций: учебное пособие.- Томск: изд-во Том. ун-та, 1990.
7. Робертс Д., Кассерио М. Основы органической химии.- М.: Мир, 1978. Т.1, 2.
8. Нейланд О.Я. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1990.- 450 с.
9. Березин В.Д., Березин Д.В. Курс современной органической химии.- М.: Высшая школа, 1999.
10. Шабаров Ю.С. Органическая химия: т. 1, 2.- М.: изд-во МГУ, 1994.

Раздел IV. *Физическая химия. Коллоидная химия. Строение вещества.*

4.1. Основы химической термодинамики и элементы термодинамики необратимых процессов и статистической термодинамики.

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термодинамические понятия и определения, интенсивные и экстенсивные величины. Термодинамические параметры состояния, обобщенные силы и обобщенные координаты.

Нулевой закон термодинамики, температура.

Теплота и работа различного рода. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия. Калорические коэффициенты.

Термохимия. Закон Гесса и его следствия. Теплоемкость, зависимость теплоемкости от температуры. Закон Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Теорем Карно-Клаузиуса. Понятие о методе Каратеодори. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Абсолютная температура.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Постулат Планка.

Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и их свойства. Фундаментальное уравнение Гиббса. Характеристические функции.

Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов, выраженные через характеристические функции.

Химический потенциал, определение и свойства, равновесие в поле внешних сил, полные потенциалы, химическая переменная. Химический потенциал идеального и реального газов. Метод летучести Льюиса. Метод вычисления летучести из опытных данных.

Основные постулаты статистической термодинамики. Термодинамическая вероятность и энтропия. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы.

Связь сумм по состояниям с термодинамическими параметрами и функциями.

Суммы по состояниям для различных видов движения: поступательного, вращательного, колебательного, электронного.

Расчет термодинамических параметров и функций, констант равновесия химических реакций методом статистической термодинамики.

4.2. Термодинамика растворов.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля. Идеальные и неидеальные растворы и их свойства. Отклонения от закона Рауля. Криоскопия. Осмотические явления. Уравнение Вант-Гоффа.

Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных (для бинарных систем).

Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентной системе. Законы Гиббса-Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

4.3. Термодинамика фазовых равновесий.

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Системы, образующие твердые растворы и химические соединения с конгруэнтной и инконгруэнтной точкой плавления. Эвтектическая и перитектическая точки.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

4.4. Химическое равновесие.

Уравнение изотермы химической реакции и константа равновесия. Термодинамическое обоснование направления химической реакции. Методы расчета химических равновесий при различных температурах. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчета химических равновесий.

Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры реакции и их термодинамический вывод. Использование различных приближений при расчетах химических равновесий при различных температурах.

4.5. Химическая кинетика и катализ

Основные понятия химической кинетики. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Определение скорости реакции, константы скорости и порядка реакции. Молекулярность элементарных реакций.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции и способы её определения.

Теория соударений в химической кинетике. Преимущества и недостатки. Метод переходного состояния в химической кинетике. Свойства активированного комплекса.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Механизм реакций кислотно-основного катализа. Уравнения Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций.

Гетерогенный катализ. Активность и селективность катализаторов. Теории гетерогенного катализа. Основные положения мультиплетной теории.

4.6. Электрохимия.

Основные свойства растворов электролитов. Электрическая проводимость растворов электролитов. Основные положения теории Аррениуса, её недостатки. Понятие об электростатической теории сильных электролитов Дебая и Гюккеля. Понятие электрохимического и электродного потенциала. Формула Нернста. Условия равновесия на границе раздела электрод-раствор. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерения ЭДС. Применение метода ЭДС для определения физико-химических величин.

4.7. Коллоидная химия.

Современная коллоидная химия как физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений. Специфические особенности дисперсных систем. Роль поверхностных явлений в дисперсных системах.

Адсорбция на границе раздела газ-жидкость. Поверхностная активность. Правило Траубе-Дюкло.

Адсорбция на границе газ-твердое тело и твердое тело-раствор. Теории мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции. Изотермы адсорбции и их описание с помощью этих теорий.

Электрокинетические явления в дисперсных системах. Строение двойного электрического слоя (ДЭС) по Гуи, Чепмену и Штерну. Современное представление о строении ДЭС.

Устойчивость лиофильных и лиофобных систем. Критерий Щукина-Ребиндера. Теория ДЛФО. Влияние электролитов на устойчивость лиофобных систем.

4.8. Строение вещества.

Задачи, решаемые методами масс-спектрометрии при определении строения вещества. Принципиальная схема статического масс-спектрометра. Ионы и методы ионизации, достоинства и недостатки каждого метода. Получение масс-спектра, характеристики масс-спектрометра: 1) продольная фокусировка, 2) разрешающая сила, 3) чувствительность. Типы динамических масс-спектрометров: - времяпролетный, квадрупольный, циклотронный, их возможности, особенности, достоинства и недостатки в практическом использовании. (Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М. «Мир», 2003, 680 с.), (с.19-62)

Природа химической связи, кривая потенциальной энергии системы, разделение вращательного, колебательного, электронного движения в молекуле, энергетические уровни, понятие спектра. Колебания в двухатомных молекулах, кривая потенциальной энергии и колебательные спектры гармонического и ангармонического осциллятора, частота колебаний, ее связь с молекулярными характеристиками, определение энергии диссоциации связи в двухатомных молекулах. Колебательные спектры многоатомных молекул, характеристические частоты в ИК-спектрах. Комбинационное рассеяние света, стоксовы и антистоксовы компоненты колебательного спектра комбинационного рассеяния. Техника ИК- и КР- спектроскопии. (Бахшиев Н.Г., Введение в молекулярную спектроскопию. Л. Изд. ЛГУ, 1987, с. 48-56; Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М. «Мир», 2003, 680 с.), (с.199- 312);;

Рентгеноструктурные исследования при определении структуры кристаллов, условие Брэгга, связь интенсивности рассеяния рентгеновского излучения с распределением электронной плотности в кристаллической решетке (на примере кристалла CsCl).

Резонансные методы исследования в химии: спектры ЯМР, связь химического сдвига со структурой соединения; спектры ЭПР, принцип получения и характеристики,

связь со структурой вещества. (Кнорре Д.Г., Крылов Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М., "Высшая школа", 1981, с.159-163; Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М. «Мир», 2003, 680 с.) (Бахшиев Н.Г., Введение в молекулярную спектроскопию. Л. Изд. ЛГУ, 1987, с. 85-91; Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М. «Мир», 2003, 415-503)

Метод фотоэлектронной спектроскопии – метод изучения электронного строения атомов и молекул. Фотоэлектрический эффект. Потенциал ионизации. Рентгеновская ФЭС. Достоинства метода ФЭС. Общий вид фотоэлектронного спектра. Происхождение структуры фотоионизационных полос. Адиабатический и вертикальный потенциалы ионизации. Теорема Купманса. Границы ее применимости. Источники ошибок в методе ФЭС. Энергия реорганизации электронов. Энергия корреляции.

Изомерия. Определение изомерии по Берцелиусу и Руври. Нежесткие молекулы. Временной фактор при определении структуры молекул. Характеристическое время (или временное разрешение) метода. Классификация изомеров.

Методы исследования структурно нежестких молекул. Время жизни изомеров. Зависимость спектра ЯМР нежестких молекул от температуры

Наночастицы на основе углерода. Фуллерены – аллотропная модификация углерода. Метод получения макроскопических количеств фуллеренов. Строение и свойства фуллеренов. Химическая стабильность четных и нечетных структур. Правила стабилизации. ИК-, КР-спектры фуллеренов и их электронные спектры поглощения. Химическая связь в объемных карбофуллеренах. Соединения включения.

Литература

1. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия.-М.: Высшая школа, 2004.-445 с.
2. Физическая химия /Под ред. К.с. Краснова.-М.: Высшая школа, 1995. I т.-512 с.; II т. -319 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.И. Физическая химия.- М.: Высшая школа, 1999 .- 528 с.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строение молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.- 560 с.
5. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Мир. 2003.- 683 с.
6. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989.-384 с.
7. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука, 1999.- 199 с.
8. Сланина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии. М.: Мир, 1984.- 168 с.
9. Смолли Р.Е Открывая фуллерены. Нобелевские лекции по химии.- 1996. Успехи физических наук, Т. 68, №3, 1998.-С. 323-330.
10. Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства. Успехи химии. Т. 62, № 5, 1993.- С.455-473.

11. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов. Соросовский образовательный журнал, 1997, № 1, с. 92-99.
12. Фуллерены: Учебное пособие /Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская и др. – М.: Изд-во «Экзамен».-2005.-688 с.

Раздел V. *Химические основы биологических процессов*

Аминокислоты, пептиды, белки. Строение и номенклатура аминокислот. Электрические и оптические свойства аминокислот. Классификация боковых радикалов аминокислот по полярности, гидрофобности и заряженности. Понятие об изоэлектрической точке (pI).

Пептиды, строение и свойства. Пептидная связь. Полипептиды (белки). Уровни структурной организации белковых молекул. Элементы вторичной структуры белка (альфа- спираль и бета-структуры- параллельная и антипараллельная). Связи, обеспечивающие образование элементов вторичной структуры. Третичная структура, как модель пространственной организации белковой молекулы. Связи, участвующие в образовании третичной структуры. Четвертичная структура белка и ее биологический смысл. Отличие четвертичной структуры от белковых агрегатов. Способы определения первичной структуры белков.

Углеводы. Классификация и номенклатура углеводов. Моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Строение и оптические свойства. Понятие об энантиомерах, диастереомерах, аномерах. Гликозидные связи. Функции углеводов в организме. Строение и функции полисахаридов у растений и млекопитающих.

Липиды, классификация липидов. Омыляемые и неомыляемые липиды. Фосфолипиды- глицерофосфолипиды и сфингофосфолипиды, классификация и строение. Строение и функции клеточных мембран.

Понятие о метаболизме. Катаболизм и анаболизм. Центральные и специальные метаболические пути. Биологическое окисление, как источник энергии для процессов в организме. Биологические аккумуляторы энергии.

Гликолиз и глюконеогенез. Этапы гликолиза и глюконеогенеза, промежуточные соединения (интермедиаты) и катализаторы стадий. Энергетическая ценность гликолиза. Аэробные этапы окисления углеводов- окислительное декарбоксилирование пирувата и цикл Кребса. Интермедиаты, катализаторы стадий ЦТК и энергетическая эффективность. Этапы субстратного фосфорилирования в гликолизе.

Понятие о восстановительных эквивалентах (NADH, FAD*H₂ и др.). Способы транспортировки восстановительных эквивалентов к дыхательной цепи, эффективность трансмембранного переноса.

Нуклеиновые кислоты. Строение и состав РНК и ДНК. Понятие об азотистых основаниях, нуклеозидах и нуклеотидах. Первичная, вторичная и третичная структуры

ДНКовых молекул. Понятие о комплементарности цепей. Передача наследственной информации. Репликация и транскрипция. Этапы репликации ДНК в прокариотических клетках. Ферменты, участвующие в репликации.

Способы определения первичной структуры ДНК. Этапы процедуры секвенирования ДНК по Сейнджеру и их смысл.

Раздел VI. *Высокомолекулярные соединения*

1. Особенности микроструктуры полимеров

Макромолекула. Конформационная и конфигурационная изомерия. Гибкость, количественные характеристики гибкости макромолекул. Свободно-сочлененная цепь как идеализированная модель гибкой макромолекулы. Связь гибкости макромолекул с их химическим строением. Понятие о сегменте. Средние молекулярные массы, методы определения. Фракционирование, молекулярно-массовое распределение.

2. Полимерные тела

Фазовые, агрегатные и физические состояния полимеров. Термомеханический метод исследования полимерных тел. Характеристика трех физических состояний – стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего. Особенности полимерных стекол. Вынужденная эластичность и изотермы растяжения. Термодинамика и молекулярный механизм высокоэластических деформаций. Механизм вязкого течения. Зависимость температуры вязкого течения от молекулярной массы. Релаксационные явления в полимерных телах (упругое последствие, упругий гистерезис).

3. Поведение макромолекул в растворах

Растворы ВМС. Особенности процесса растворения полимеров, ограниченное и неограниченное набухание. Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель. Термодинамическое поведение макромолекул в растворе и его особенности по сравнению с поведением молекул низкомолекулярных веществ. Термодинамическое качество растворителей. Принципы подбора растворителей. Природа вязкости растворов полимеров. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы, уравнение Марка – Куна – Хаувинка. Уравнения Хаггинса и Флори – Фокса.

4. Полимеризация

Термодинамический и кинетический аспекты полимеризации. Радикальная полимеризация винильных мономеров. Мономеры, инициаторы. Гомолиз двойной связи под действием химических инициаторов. Характеристика элементарных актов радикальной полимеризации (иницирование, рост, обрыв и передача цепи). Анализ уравнения скорости рад. полимеризации (влияние температуры, концентрации мономера и инициатора). Гель-эффект. Способы проведения полимеризации (в массе, растворе, суспензии, эмульсии).

Ионная полимеризация винильных мономеров (катионная и анионная). Сравнение радикальной и ионной полимеризации. Строение мономеров, способных полимеризоваться по ионному механизму. Катализаторы катионной и

анионной полимеризации. Природа растущих частиц. Механизм роста и их ограничения при катионной полимеризации. Роль температуры и природы растворителя. Метод «живых» цепей (анионная полимеризация). Получение полимеров с узким молекулярно-массовым распределением методом «живых» цепей.

5. Сополимеризация.

Типы сополимеров по способу чередования звеньев. Константы сополимеризации. Чередующаяся, идеальная и блочная сополимеризация. Диаграммы состав сополимера - состав исходной смеси мономеров. Сополимеризация как способ модификации свойств полимеров.

6. Поликонденсация.

Характеристика метода поликонденсации в сравнении с цепной полимеризацией. Мономеры. Функциональность мономеров. Константа равновесия. Полиэтерификация и полиамидирование. Регулирование молекулярной массы при линейной поликонденсации (уравнение Карозерса). Трехмерная поликонденсация. Образование гелей, золей, точка гелеобразования.

7. Химические реакции в макромолекулах

Полимераналогичные превращения полимеров. Принцип Флори и полимерные эффекты – доступность функциональных групп, влияние длины цепи, эффект соседних групп, электростатические эффекты, надмолекулярные эффекты и др. Синтез практически важных полимеров путем полимераналогичных превращений: иониты, светочувствительные полимеры, полисопряженные системы, пролонгированные лекарства.

Реакции образования нелинейных макромолекул и сеток. Образование сшивок за счет функциональных групп (примеры). Свойства сшитых и не сшитых полимеров. Вулканизация каучуков.

Реакции деструкции. Химическая, термическая, окислительная, механо-химическая, фотохимическая и радиационная деструкция. Старение и стабилизация полимеров.

Раздел VII *Химическая технология*

Тенденции развития техносферы. Значение проблем ресурсо- и энергосбережения, обеспечения безопасности химических производств, защиты окружающей среды.

Теоретические основы химической технологии.

Обобщенная форма дифференциальных уравнений баланса, связывающих функции плотности потока и источника субстанции. Перенос импульса, энергии и массы.

Гидродинамические процессы в химической технологии. Ламинарный и турбулентный режимы движения потока. Приложение уравнений Навье-Стокса, Бернулли в технологических расчетах.

Тепловые процессы в химической технологии. Способы распространения теплоты: теплопроводность, конвекция, тепловое излучение.

Основные принципы массообменных процессов. Молекулярный и конвективный механизм переноса массы. Материальный баланс процессов абсорбции.

Классификация химических реакторов. Сравнительная характеристика реакторов идеального смешения и вытеснения, каскад реакторов.

Литература

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии.- М.: Химия, 1973.
2. Дытнеский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Т.1, 2.- М.: Химия, 1995.
3. Кутепов А.М., Бондарев Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология.- М.:Высшая школа, 1990.- 520 с.
4. Соколов Р.С. Химическая технология. Т.1, 2.- М.:Владос, 2000.- 366с., 447 с.

Министерство образования Российской Федерации



Томский государственный университет

Химический факультет
ГОСУДАРСТВЕННЫЕ ЭКЗАМЕНЫ

БИЛЕТ № 1

1. Особенности химии лития. Сравнение с другими щелочными металлами.
2. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Постулат Планка..
3. Азо– и диазосоединения. Влияние строения на химические свойства.
4. Метод окислительно-восстановительного титрования. Примеры определения неорганических и органических веществ.

Декан ХФ _____ Слизов Ю.Г.

Министерство образования Российской Федерации



Томский государственный университет

Химический факультет
ГОСУДАРСТВЕННЫЕ ЭКЗАМЕНЫ

БИЛЕТ № 2

1. Адсорбция на границе раздела газ–жидкость. Поверхностная активность. Правило Траубе-Дюкло.
2. Сравнительная характеристика химических свойств алканов, алкенов, алкинов.
3. Явление гидролиза. Константа и степень гидролиза. Учет гидролиза катионов и анионов при их аналитическом определении.
4. Макромолекула. Конформационная и конфигурационная изомерия. Гибкость, количественные характеристики. Понятие о сегменте. Средние молекулярные массы, методы определения. Фракционирование, молекулярно-массовое распределение.

Декан ХФ _____ Слизов Ю.Г.