

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

"УТВЕРЖДЕНО"
на Ученом совете
Института химии
протокол
№__ от __.__.____ г.

директор, профессор
_____ О.В. Федотова

ПРОГРАММА
вступительных испытаний для поступающих в аспирантуру по
направлению подготовки
04.06.01 «Химические науки»

Саратов - 2014

Программа вступительных экзаменов в аспирантуру по направлению «Химия» («Химические науки»).

Цель – проверка компетенций, необходимых для обучения в аспирантуре. Поступающий в аспирантуру должен знать основы аналитической, органической, физической химии и электрохимии. Обладать навыками экспериментальной работы на приборах и проведения химического эксперимента.

Критерии оценки по пятибалльной системе (отлично, хорошо, удовлетворительно, неудовлетворительно).

Экзамен проводится в соответствии с 4 разделами программы, руководствуясь контролируемыми вопросами, из которых формируются экзаменационные билеты.

Отметка «отлично» выставляется, когда ответ изложен в полном объеме, чётко, последовательно и не требует дополнительных вопросов. Поступающий демонстрирует глубокое знание учебной обязательной литературы в рамках раздела программы, соответствующего будущему направлению научных исследований, умеет логично обосновывать и анализировать излагаемый материал.

Отметка «хорошо» выставляется в случае, если ответ изложен последовательно, с отражением большинства основных положений в рамках раздела программы, соответствующего будущему направлению научных исследований. Ответ, однако, содержит незначительные пробелы в знаниях, отдельные недостатки в изложении или систематизации материала, неточности в выводах.

Отметка «удовлетворительно» выставляется, когда при ответе поступающий показывает лишь общее представление о предмете на уровне современной учебной литературы, но имеются нарушения в логике и последовательности изложения, выводы носят поверхностный характер и слабо аргументированы, допущены фактические ошибки.

Отметка «неудовлетворительно» выставляется за ответы, показывающие отсутствие систематических знаний о предмете: не раскрыто содержание основного материала, нет обобщений и выводов, ответ изложен непоследовательно.

Оценка ответов поступающего в аспирантуру по направлению «Химия» осуществляется по 5-балльной шкале.

| Количество баллов | Критерии соответствия |
|--------------------|---|
| Отлично (5 баллов) | Дан полный развернутый ответ на три вопроса из раздела программы, соответствующего будущему направлению научных исследований: - грамотно использована научная терминология и |

| | |
|-------------------------------|---|
| | <p>номенклатура;</p> <ul style="list-style-type: none"> - грамотно излагаются и используются основные химические законы и правила; - излагаемый материал логично обоснован; - отсутствуют ошибки в написании основных формул и уравнений реакций. |
| Хорошо (4 балла) | <p>Дан полный развернутый ответ на два вопроса из раздела программы, соответствующего будущему направлению научных исследований:</p> <ul style="list-style-type: none"> - в третьем вопросе допущены неточности в изложении материала, при наводящих вопросах дается правильный ответ; - грамотно использована научная терминология и номенклатура; - грамотно излагаются и используются основные химические законы и правила, однако допускаются неточности; - присутствуют незначительные ошибки в написании основных формул и уравнений реакций. |
| Удовлетворительно (3 балла) | <p>Дан правильный ответ хотя бы на один вопрос из раздела программы, соответствующего будущему направлению научных исследований:</p> <ul style="list-style-type: none"> - допущены существенные терминологические неточности; - допущены ошибки в научной терминологии и номенклатуре; - имеются ошибки в написании основных формул и уравнений реакций. |
| Неудовлетворительно (2 балла) | <p>Дан неправильный ответ на предложенные вопросы из раздела программы, соответствующего будущему направлению научных исследований:</p> <ul style="list-style-type: none"> - отмечается отсутствие знания терминологии и номенклатуры; - имеются грубые ошибки в написании основных формул и уравнений реакций. |

Раздел 1.ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

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. Абсолютная и относительная конфигурация. Конформация, ее отличие от конфигурации. Конформеры.

Асимметрический атом. Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Понятие о мезо-формах. Трео-, эритро-номенклатура как способ отображения относительной конфигурации диастереомеров с двумя асимметрическими атомами. Плоскостная хиральность на примере пара-циклофанов.

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. Пространственный аспект протекания органических реакций: диастереоселективные и энантиоселективные реакции.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для молекул органических соединений, содержащих π -связи. Молекулярные π -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. Возможности ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. 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=С 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. Применение электронной спектроскопии в органической и элементоорганической химии.

Спектроскопия ЯМР. Магнитные свойства атомных ядер. Ансамбль ядер в статическом магнитном поле. Ядерные зеемановские уровни, их населённости, условие резонанса, макроскопическое намагничивание. Регистрация спектров ЯМР в режиме непрерывной развертки и в импульсном режиме.

Магнитное экранирование ядер. Константа экранирования и химический сдвиг.

Эталонирование спектров. Условия получения спектров высокого разрешения. Прямое и косвенное спин-спиновое взаимодействие. Релаксация, времена спин-решёточной и спин-спиновой релаксации. Относительные интенсивности сигналов.

Шкала химических сдвигов Н в органических соединениях. Химические сдвиги С для органических молекул.

Влияние физических факторов на экранирование ядер: диамагнитный и парамагнитный вклады в константу экранирования, влияние магнитной анизотропии, эффект кольцевого тока, влияние электрического поля и межмолекулярных взаимодействий, изотопные эффекты.

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

Химическая и магнитная эквивалентность ядер, симметрия и хиральность – их проявления в спектрах ЯМР. Выявление гомотопных, энантиотопных и диастереотопных групп по спектрам ЯМР.

Константы косвенного спин-спинового взаимодействия (КССВ) ${}^nJ_{\text{HH}}$ строение молекул. Спектры ЯМР первого порядка. Спиновые системы AX, AX₂, AX_n, AMX. Простые правила мультиплетности. Спектры ЯМР с магнитно неэквивалентными ядрами AA¹XX¹ и AA¹MM¹X. Отклонения от правил первого порядка для сильно связанных систем. Спектры АВ и АВХ. Спин-спиновое взаимодействие ¹H с другими ядрами. Относительный знак КССВ.

Геминальные ${}^2J_{\text{HH}}$, вицинальные ${}^3J_{\text{HH}}$ и дальние КССВ константы Н-С-Н. Зависимость вицинальных КССВ от двугранного угла (кривая Карплуса) и ее использование в конформационном анализе. Константы ССВ ¹³C-¹H.

Двойной гомоядерный и гетероядерный резонанс. Эффекты тотального магнитного резонанса (спиновая развязка) в спектрах ЯМР-¹H и ЯМР-¹³C-{¹H}. Ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО). Особенности гомо- и гетероядерных систем. Факторы увеличения интенсивностей сигналов. Применения ЯЭО для изучения строения и корректного отнесения сигналов.

Химически индуцируемая динамическая поляризация ядер (ХИДПЯ). Особенности применения ХИДПЯ для изучения механизма гомогенного гидрирования алкенов и алкинов.

Динамическая спектроскопия ЯМР. Изучение обратимых реакций первого порядка и межмолекулярных реакций обмена. Вращение вокруг простых связей С-С и "частично двойных" связей, инверсии у атомов азота и фосфора, инверсия циклов, валентная таутомерия, кето-енольная таутомерия, межмолекулярный протонный обмен. Масс-спектрометрия, области ее применения. Типы масс-спектрометров, основные узлы прибора. Разрешающая способность. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Масс-спектрометрия высокого разрешения. Способы ионизации. Молекулярный ион и его фрагментация. Вид масс-спектра. Хромато-масс-спектрометрия.

Методы установления элементного состава соединения в спектре на основании данных по природному содержанию стабильных изотопов элементов по кластеру пика молекулярного иона.

2.АЛКАНЫ

Природа С-С и С-Н связей, sp³-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.

Поведение алканов в суперкислой среде, ион метония. Ионные реакции алканов: дейтериеводородный обмен и галогенирование в суперкислой среде.

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 термолизом четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-оксидов третичных аминов (Коуп) и ксантогенатов (Чугаев). Методы регио- и стереоселективного создания C=C связи на базе илидов фосфора (методы Виттига и Уэдсворта-Хорнера-Эммонса). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Стереоселективное восстановление алкинов. Восстановление карбонильных соединений по Мак-Мурри.

Гетерогенное гидрирование, катализаторы процесса (металлы, оксиды, смешанные оксиды). Формы катализаторов: мелкодисперсные металлы (черни, катализатор Ренея), нанесенные катализаторы. Гидрирование при высоком и низком давлении. Зависимость скорости и стереохимии процесса гидрирования от природы катализатора и строения субстрата. Селективность гидрирования.

Побочные реакции в процессе гидрирования C=C-связей: гидрогенолиз простых связей C-N, C-O, C-C1. Использование гидрогенолиза в синтетических целях. Каталитические яды. Гомогенное гидрирование алкенов. Катализаторы и механизм процесса.

Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора к алкенам (гидроборирование). Механизм и стереохимия. Селективные гидроборирующие агенты (дисиамил- и тексилбораны, 9-BBN). Обратимость гидроборирования, изомеризация алкильных групп. 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. Гидроксимеркурирование алкенов как метод

синтеза спиртов (механизм и стереохимия).

син-Гидроксилирование алкенов до диолов. Реагенты гидроксилирования. Механизм *син*-гидроксилирования. Эпоксидирование алкенов перекислотами. Эпоксидирующие агенты: надуксусная, трифторнадуксусная, *m*-хлорнадбензойная кислоты, диоксираны. Понятие об энантиоселективном эпоксидировании трет-бутилгидропероксидом в присутствии титанового темплата (Шарплесс). Кислотный и основной катализ гидролиза эпоксидов (оксиранов). Каталитическое окисление этилена в ацетальдегид. Реакции гидроформилирования алкенов. Понятие о метатезисе алкенов.

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. Карбены – частицы с двухкоординированным углеродом. Методы генерирования карбенов и дигалокарбенов. Строение синглетных и триплетных карбенов. Присоединение этих частиц к алкенам. Стереохимия присоединения. Понятие о карбеноидах. Присоединение карбеноидов к C=C связи.

Каталитическая полимеризация алкенов на катализаторах Циглера-Натта.

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 1,3-бутадиена, сопряжение двойных связей. π -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. Особенности химических свойств 1,4-диенов, 1,5-диенов (перегруппировка Коупа).

Понятие о синхронном процессе и перициклических реакциях. Концепция сохранения орбитальной симметрии и теория граничных орбиталей. Понятие о ВЗМО и НСМО реагента и симметрия этих орбиталей. Классификация МО по числу узлов: топология Хюккеля и Мебиуса. Орбитальный контроль в электроциклических реакциях замыкания и раскрытия цикла, инициируемых термически и фотохимически. Стереохимические правила для электроциклических реакций.

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. Понятие о еновой реакции Альдера.

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.

Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов.

Ацетилен-алленовая перегруппировка. Смещение тройной связи в концевое положение алкина. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Кросс-сочетание арилгалогенидов с терминальными алкинами. 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, углерод-фосфор. 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 алкенилгалогенидов под действием трибутилового-гидрида.

7. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Литий- и магнийорганические соединения, их получение из органогалогенидов и металла. Использование магния Рике для синтеза магнийорганических соединений. Получение литийорганических соединений реакцией органогалогенидов и оловоорганических соединений с литийалкилами. Замещение атома водорода органических субстратов на литий (реакция металлирования). Шкала C-H -кислотности углеводородов.

Строение литийорганических соединений: кластеры. Строение магнийорганических соединений. Равновесие Шленка.

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 и бифенилов по Ульману. Медьорганические реагенты в синтезе. Получение литий-диалкилкупратов. Их строение. Купраты низшего порядка: гомокупраты Гилмана, гетерокупраты. Купраты высшего порядка: цианокупраты. Реакция литий-диалкилкупратов с альдегидами. Реакции с галогенопроизводными различных типов, 1,1-дигалогенидами, ацилгалогенидами, оксиранами, α,β -непредельными альдегидами и кетонами.

Стереоселективность сочетания с 1-алкенилгалогенидами.

Смешанные купраты типа $[R^1R^2Cu]Li$ на основе алкилацетиленидов, алкоксидов и тиолятов меди. Их получение и использование в синтезе.

Реакции кросс-сочетания магний-, цинк-, олово- и борорганических соединений с органогалогенидами, катализируемые комплексами палладия (Хараш, Негиши, Стилле, Сузуки). Окислительное присоединение - восстановительное элиминирование как элементарные акты в реакциях кросс-сочетания. Сочетание арилиодидов с терминальными алкинами (Соногашира).

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. Перегруппировка триалкиловых эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфоновых кислот (Арбузов) как последовательность двух реакций нуклеофильного замещения.

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. Методы Моффетта (дициклогексилкарбодиимид) и Сверна (трифторуксусный ангидрид). Синтез ароматических альдегидов из бензилгалогенидов через четвертичные аммониевые соли (Соммле).

Дегидратация спиртов как метод получения простых эфиров.

Двухатомные спирты. Методы получения. Свойства вициальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вициальных диолов (йодная 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 гидроксипероксидов простых эфиров.

Комплексы простых эфиров с кислотами Льюиса, соли триалкилоксония. Синтез краун-эфиров, их применение в органическом синтезе.

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

Тиолы. Получение и важнейшие свойства: кислотность, нуклеофильность, отношение к окислителям. Тиоэфиры, получение солей сульфония. Илиды серы и их реакция с альдегидами (Кори-Чайковский).

9. РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Реакции β -элиминирования. Классификация механизмов β -элиминирования. Направление E2 элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы, определяющие направление элиминирования. Стереохимия E2 элиминирования: *син*- и *анти*-процессы. Конкуренция E1 и S_N1, E2 и S_N2 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 C3-C9 и методы генерирования этих ионов. Концепция ароматичности для заряженных частиц.

Каталитическое гидрирование аренов. Восстановление бензола и его производных по Бёрчу, восстановление по Берчу нафталина. 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 σ - и π -комплексах.

Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Аренииевые ионы как модель переходного состояния реакции электрофильного замещения. Постулат Хэммонда. 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. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования.

Сульфирование ароматических соединений. Сульфирующие 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 галогенирования. Иодирование аренов. Производные поливалентного иода. 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 σ -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. Инициирование 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. Промышленное получение уксусного альдегида (Вакер- процесс) и формальдегида. Ацилирование и формилирование арендов.

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

Альтернирование донорных и акцепторных атомов в алифатической цепи. Обращение полярности карбонильного атома углерода (концепция *Umpolung*). Неустойчивость ацил-анионов. Бензоиновая конденсация, использование литиевых солей 1,3-дитианов и присоединение альдегидов к α,β -непредельным карбонильным соединениям (Штеттер) для реализации *Umpolung*. Применение 1,3-дитианов для синтеза альдегидов и кетонов. Ацетиленид-ион как синтетический эквивалент ацил-аниона (реакция Кучерова).

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. Енолы кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена и рацемизации хиральных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Енолят-ионы. Методы генерирования енолятов с помощью алкоголятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно затрудненных амидов. Получение енолятов из силиловых эфиров енолов (Сторк) и α,β -непредельных альдегидов и кетонов. Строение енолятов (олигомерные структуры). Кинетически- и термодинамически контролируемые процессы енолизации, условия их осуществления.

Алкилирование енолятов. Влияние полярности растворителя на региоселективность процесса (O- и C-алкилирование). Принцип ЖМКО. Равновесие между α,β - и β,γ -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. Взаимодействие карбонильных соединений с илидами фосфора (реакция Виттига). Область применения реакции Виттига в органическом синтезе. Механизм и стереохимия реакции. Методы получения илидов фосфора. Реакция Уэдсворта-Хорнера-Эммонса на примере использования триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты.

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. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

Восстановление альдегидов и кетонов комплексами гидридами алюминия и бора: литий-алюминийгидрид, борогидрид натрия, алкосиалюмогидриды. Хемоселективность восстановления алкоксигидридами алюминия. Понятие о супергидридах (гидриды бора): L- и LS-селектриды как стереоселективные восстановители.

Окисление карбонильных соединений. Аутоокисление. Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Виллигеру. Стереоселективность реакции.

Альдольная конденсация, ее механизм. Внутри- и межмолекулярная реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами. Региоселективное получение литиевых енолятов (применение пространственно затрудненных оснований) и их использование в направленной альдольной конденсации. Конденсация силиловых эфиров енолов с альдегидами и кетонами (Мукаяма).

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 α,β -енонам (реакция Михаэля).

α,β -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 α,β -непредельных кетонов по связи C=C. Сопряженное присоединение енолятов к α,β -непредельным альдегидам и кетонам. Его региоселективность. Конденсация по Михаэлю. Механизм реакции. Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Выбор оптимальной комбинации реагентов. Енамины как доноры Михаэля. Термическая реакция Михаэля. Основания Манниха и другие синтетические эквиваленты акцепторов Михаэля.

Реакции аннелирования. Вариант Робинсона. Применение β -хлоркетонов и оснований Манниха. Енамины в реакциях аннелирования.

Спиро-аннелирование через эпоксиды (с помощью илидов серы).

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. Декарбоксилирование, 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). Восстановление до альдегидов (по Розенмунду и комплексными гидридами металлов). Взаимодействие галогенангидридов с диазومتаном (реакция Арндта-Эйстера).

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазومتаном, 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: дегидратация кислот с помощью пентоксида фосфора и фталевого ангидрида; ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот.

Кетены. Получение, свойства и применение в качестве ацилирующих агентов.

Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов кислот (с помощью P_2O_5 , $SOCl_2$, $POCl_3$), алкилирование амбидентного цианид-иона (использование межфазного катализа). 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, пиролиз карбоксилатов аммония, синтез из нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов - лактамов. Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Понятие о секстетных перегруппировках. 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. Ацилоиновая конденсация сложных эфиров. Применение триметилхлорсилана. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами: получение карбоновых кислот и кетонов.

Синтез и свойства органических производных угольной кислоты – эфиров, хлорэфиров, карбаматов. Гуанидин, его основность. Ксантогенаты. Гетерокумулены: изоцианаты (получение), карбодиимиды. Их свойства и использование в синтезе. Синтез изоцианатов.

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. Декарбоксилирование производных малонового эфира в присутствии нуклеофильного катализатора (метод Крапчо). Ангидрид янтарной кислоты

и его конденсация с ароматическими альдегидами (Перкин). Сукцинимид, N-бромсукцинимид, его применение в синтезе. Адипиновая кислота, ее практическое применение (наylon). Внутримолекулярная сложноэфирная конденсация (Дикман). Ацилоиновая конденсация эфиров дикарбоновых кислот как метод синтеза средних циклов и макроциклов.

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

α,β -Непредельные двухосновные кислоты, методы их синтеза: дегидратация (3-гидроксикислот, конденсации Перкина (синтез коричных кислот) и Кневенагеля, реакция Витига. Свойства α,β -непредельные двухосновных кислот: реакции присоединения по двойной связи C=C (включая реакцию Михаэля), изомеризация малеиновой и фумаровой кислот. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования по Прилежаеву (перкислоты) и по Вагнеру (перманганат).

Бromo- и иодолактонизация непредельных карбоновых кислот в присутствии основания. 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 и таутомерия нитроалканов. Восстановление в амины. Нитроновые кислоты и применение их солей в конденсации с альдегидами (Анри). 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). Восстановительное аминирование кетонов, в том числе по Лейкарту (взаимодействие кетонов с формиатом аммония).

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. Синтез биариллов по Гомбергу. Синтез металлоорганических соединений (Несмеянов).

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). Получение из N-нитрозо-N-метилмочевины. Реакция с HO-кислотами, кетонами и хлорангидридами карбоновых кислот. Реакция Арндта-Айстера, перегруппировка диазокетонов (Вольф).

18 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. C- 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). Превращение аллиловых эфиров фенолов в аллилфенолы как пример термической [3,3]-сигматропной перегруппировки (Кляйзен).

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.

Химические свойства хинонов: реакции 1,4-присоединения, взаимодействие с гидроксилами, фотохимическое ацилирование. Хингидрон как пример донорно-акцепторного комплекса (комплекс "с переносом заряда"). Семихинон. Использование тетрахлорбензохинона (хлоранила) и 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона (DDQ) в качестве окислителей и дегидрирующих реагентов.

19. 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. Конформационная подвижность циклопентана (псевдовращение).

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

Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность: реакции замещения, отщепления, окисления. Особенности свойств соединений со средним размером цикла.

Конформационные особенности 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). Специальные методы синтеза соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация, конденсация динитрилов, олигомеризация 1,3-бутадиена). Бициклические соединения на примерах цис- и транс-декалинов.

Полициклические соединения, спираны. Запрет Бредта для мостиковых систем (типа норборнена). Понятие о каркасных углеводородах на примерах адамантана, кубана, тетраэдрана. Понятие о катенанах и ротаксанах.

20. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

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

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль-Кнорр).

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

Защита аминогруппы. Защитные группы: ацетильная, фталоильная, сукциноильная, бензилоксикарбонильная, трет-бутилоксикарбонильная. Применение бензолсульфохлорида и бензальдегида для защиты аминогруппы и ее модификации. Защита тиольной группы (бензильная, п-метоксибензильная).

Понятие о фотоудаляемых защитных группах на примере 1-(2-нитрофенил)этандиола-1,2. Условия введения и удаления защитных групп, устойчивость их к действию различных реагентов (кислот, оснований, окислителей, восстановителей и др.). Стратегия использования защитных групп: принципы ортогональной стабильности и модулированной лабильности.

21. 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.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2005. Т. 1, 2004. Т. 2, 3, 4.
2. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Т.1, 2. М.: Химия, 1994.
3. Джоуль Дж., К. Миллс Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004. 728 с.
4. Корольков Д.В., Скоробогатов А.Г. Основы теоретической химии. М.:

Академия, 2004. - 346с.

5. Бакстон Ш.Р., Робертс С.М. Введение в стереохимию органических соединений. От метана до макромолекул. М.: Мир, 2005. - 311с.

Вопросы

вступительного экзамена по органической химии для поступающих в аспирантуру

1. Алканы. Гомологический ряд алканов. Природа С-С и С-Н-связей (sp^3 -гибридное состояние углерода). Конформации, формулы Ньюмена. Свободно-радикальные реакции алканов.
2. Алкены. Природа двойной связи (sp^2 -гибридное состояние углерода). Реакций электрофильного присоединения, механизм. Правило Марковникова. (Окисление алкенов).
3. Способы получения алканов и алкенов. Номенклатура. Примеры. Структурная и геометрическая изомерия. Полимеризация алкенов.
4. Типы связей в органических соединениях. Типы гибридизации орбиталей атома углерода. Физические характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость. Индукционный и мезомерный эффекты. Примеры.
5. Алкины. Природа тройной связи (sp -гибридное состояние углерода). С-Н-кислотность ацетилена. Реакции присоединения (галогенов, хлороводорода, гидрирование). Реакция Кучерова. (Присоединение спиртов, цианистого водорода. Реакции с кетонами и альдегидами).
6. Алкадиены. Промышленные методы получения бутадиена и изопрена. Свойства сопряженных диенов: 1,2 и 1,4-присоединение. (Диеновый синтез).
7. Натуральный и синтетический каучуки. Полимеризация диенов и ее механизм. Мономеры. Типы синтетического каучука.
8. Реакции нуклеофильного замещения галогенопроизводных предельных углеводородов. Нуклеофильность и основность. Субстрат и решет. Механизм: S_{N1} и S_{N2} .
9. Теория химического строения органических соединений А.Я.Бутлерова. Гомология, Изомерия, классы органических соединений. Принципы химической номенклатуры различных классов.
10. Классификация органических реакций по типу (присоединение, отщепление, замещение), по механизму (S_E , S_N , S_R , Ad_N , Ad_E , Ad_R). Примеры реакций и их механизмов.
11. Спирты. Способы получения, промышленные способы получения этанола, метанола. Типы химических реакций спиртов: нуклеофильное замещение гидроксильной группы, кислотные свойства спиртов, окисление, дегидратация. Многоатомные спирты. Этиленгликоль, глицерин (Получение и применение).
12. Альдегиды и кетоны. Их получение из спиртов, непредельных углеводородов с помощью магнийорганических соединений. Строение

карбонильной группы. Взаимодействие с нуклеофилами. (Реакции, отличающие альдегиды от кетонов) Реакции конденсации альдегидов и кетонов.

13. Одноосновные предельные карбоновые кислоты. Промышленные методы синтеза (применение уксусной, муравьиной кислот). Строение карбоксильной группы. Кислотность и ее сила в зависимости от строения карбоновой кислоты. Функциональные производные одноосновных карбоновых кислот и их свойства.

14. Реакция этерификации и ее механизм. Сложные эфиры предельных карбоновых кислот, их свойства и применение. Жиры и их гидрогенизация. Органическое стекло.

15. Амины. Основные и нуклеофильные свойства аминов. Связь со строением. Стереохимия соединений трех- и четырехкоординационного азота. Реакции солеобразования, алкилирования. Взаимодействие первичных, вторичных аминов с азотистой кислотой.

16. Стереохимия оптически активных соединений. Асимметрический атом углерода. Энантиомеры, рацематы, диастереомеры, мезо-формы. (Разделение рацематов на оптические антиподы). Стереохимия молочных и винных кислот.

17. Явление таутомерии. Примеры. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира. Выделение таутомерных форм, кетонные и енольные реакции. Кетонное и кислотное расщепление. (Синтезы на основе ацетоуксусного эфира).

18. Нитросоединения алифатического ряда, изомерия, таутомерия, химические свойства, применение.

19. Двухосновные карбоновые кислоты (насыщенные и ненасыщенные). Получение, свойства.

20. Стереохимия соединений алициклическом ряда. Виды изомерии (геометрическая, оптическая). Конформации. Теория напряжения Байера и современные представления об устойчивости алициклов. Особенности свойств алициклических углеводородов в зависимости от размера цикла.

21. Ароматические соединения. Бензоидные (и небензоидные) ароматические системы. Правило Хюккеля. Особенности строения и свойств.

22. Теория ориентации в ряду ароматических соединений. Активирующий и дезактивирующий ориентанты. Правила ориентации. Электронные и стерические эффекты.

23. Фенолы. Атомность фенолов. Способы получения фенола (промышленные и лабораторные). Кислотные свойства. Реакции с участием гидроксильной группы, ароматического кольца.

24. Ароматические карбоновые кислоты – одно- и двухосновные. Влияние природы и положения заместителей на константы диссоциации кислот. Производные ароматических карбоновых кислот, их получение и использование.

25. Гетероциклические соединения. Распространенность в природе. Значение производных. Пятичленные гетероциклы: фуран, пиррол, тиофен. Данные о

строении. Влияние природы гетероатома на свойства. Реакции электрофильного замещения: условия и механизм. (Значение производных.)

25. Шестичленные азотсодержащие гетероциклы. Пиридин (хинолин). Нахождение в природе, значение производных. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Основность и нуклеофильность. N-окись пиридина: строение и свойства.

27. Ароматические амины. Получение в промышленности и лаборатории, влияние природы и положения заместителей в ядре на основность ароматических аминов. Реакции с участием атома углерода ядра и аминогруппы. Электрофильное замещение. Защита аминогруппы.

28. Альдегиды и кетоны ароматического ряда. Методы синтеза. Реакции конденсации ароматических альдегидов (Канницаро, Перкина, бензоиновая и др.), аутооксидация. Оксимы ароматических кетонов, перегруппировка Бекмана.

29. Реакции S_{N1} типа алкилгалогенидов. Механизм и стереохимия замещения. Зависимость процесса от природы радикала, растворителя.

30. Моносахариды, их стереохимия. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы.

31. Амины. Основность и нуклеофильность. Зависимость от строения.

32. Пиридин. Общий обзор реакционной способности.

33. Стереохимия циклогексана и его замещенных.

34. Группа фурана. Данные о строении. Обзор реакционной способности.

35. α, β -Непредельные карбонильные соединения. Реакции с участием карбонильной группы и виниленовой связи.

36. Пятичленные гетероциклы с двумя атомами азота. Синтез и реакции.

37. Механизмы S_N в ряду оксосоединений.

38. Фурфурол. Реакции с участием альдегидной группы и гетерокольца.

39. Алифатические амины. Химические свойства.

40. Кето-енольная таутомерия.

41. Синтез кислородсодержащих гетероциклов.

42. Изомерия в ряду алициклических соединений.

43. Кумарин (хромен-2-он), фуран-2-он, 4-гидроксикумарин (4-гидроксихромен-2-он). Строение, таутомерия карбонильной группы, свойства как лактонов.

44. Пиридин, реакции S_E и S_N , механизм.

Раздел 2. Аналитическая химия.

Введение

Предмет аналитической химии, ее структура; место в системе наук, связь с практикой. Значение аналитической химии в науке, экономике и других сферах. Основные аналитические проблемы: снижение предела обнаружения;

повышение точности и избирательности; обеспечение экспрессности; анализ без разрушения; локальный анализ; дистанционный анализ. Виды анализа: изотопный, элементный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый. Химические, физические и биологические методы анализа. Макро-, микро- и ультрамикрoанализ.

Основные этапы развития аналитической химии. Современное состояние и тенденции развития аналитической химии: инструментализация, автоматизация, математизация, миниатюризация, увеличение доли физических методов, переход к многокомпонентному анализу, создание сенсоров и тест-методов. Научная химико-аналитическая литература.

Метрологические основы химического анализа

Основные стадии химического анализа. Выбор метода анализа и составление схем анализа. Абсолютные (безэталоные) и относительные методы анализа. Основные метрологические понятия и представления: измерение, методы и средства измерений, погрешности. Аналитический сигнал и помехи. Объем информации в аналитическом сигнале. Способы определения содержания по данным аналитических измерений.

Основные характеристики метода и методики анализа: правильность и воспроизводимость, коэффициент чувствительности, предел обнаружения, нижняя и верхняя границы определяемых содержаний.

Классификация погрешностей анализа. Систематические и случайные погрешности. Погрешности отдельных стадий химического анализа. Способы оценки правильности: использование стандартных образцов, метод добавок, метод варьирования навесок, сопоставление с другими методами. Стандартные образцы, их изготовление, аттестация и использование. Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения случайных ошибок, t - и F -распределения. Среднее, дисперсия, стандартное отклонение. Проверка гипотезы нормальности, гипотезы однородности результатов измерений. Сравнение дисперсии и средних двух методов анализа. Регрессионный анализ.

Требования к метрологическим характеристикам методов и методик в зависимости от объекта и цели анализа. Способы повышения воспроизводимости и правильности анализа.

Организация и методология метрологического обеспечения деятельности аналитической службы. Проверка аппаратуры, аттестация нестандартных средств измерений и методик анализа. Аккредитация лабораторий.

Типы химических реакций и процессов в аналитической химии

Основные типы химических реакций в аналитической химии: кислотно-основные, комплексообразования, окисления-восстановления. Используемые процессы: осаждение-растворение, экстракция, сорбция. Константы равновесия реакций и процессов. Состояние веществ в идеальных и реальных

системах. Сольватация, ионизация, диссоциация. Поведение электролитов и неэлектролитов в растворах. Теория Дебая-Хюккеля. Коэффициенты активности. Концентрационные константы. Общая и равновесная концентрации. Условные константы. Графическое описание равновесий.

Скорость реакций в химическом анализе. Быстрые и медленные реакции. Факторы, влияющие на скорость. Катализаторы, ингибиторы. Автокаталитические реакции. Индуцированные и сопряженные реакции. Понятие об индукторе, акторе, акцепторе. Индукционный фактор. Примеры ускорения и замедления реакций и процессов, используемых в химическом анализе.

Кисотно-основные реакции. Современные представления о кислотах и основаниях (теория Льюиса). Теория Бренстеда-Лоури. Константы кислотности и основности. Кислотные и основные свойства растворителей. Константа автопротолиза. Влияние природы растворителя на силу кислоты и основания; нивелирующий и дифференцирующий эффект растворителя.

Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисления рН растворов кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований, смеси кислот и оснований.

Реакции комплексообразования. Типы комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Классификация комплексных соединений по характеру взаимодействия центральный ион (комплексообразователь) — лиганд, по однородности лиганда и центрального иона: внутрисферные комплексы и ионные ассоциаты (внешнесферные комплексы и ионные пары); однороднолигандные и смешанолигандные; полиядерные (гетерополиядерные и гомополиядерные). Свойства комплексных соединений, имеющие аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска, летучесть.

Ступенчатое комплексообразование. Количественные характеристики комплексных соединений: константы устойчивости (ступенчатые и общие), функция образования (среднее лигандное число), функция закомплексованности, степень образования комплекса. Факторы, влияющие на комплексообразование: строение центрального атома и лиганда, концентрация компонентов, рН, ионная сила раствора, температура. Классификация комплексных соединений по термодинамической и кинетической устойчивости.

Влияние комплексообразования на растворимость соединений, кислотно-основное равновесие, окислительно-восстановительный потенциал систем, стабилизацию различных степеней окисления элементов. Способы повышения чувствительности и селективности анализа с использованием комплексных соединений.

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы. Связь константы равновесия со стандартными потенциалами. Направление реакции окисления и восстановления. Факторы, влияющие на направление

окислительно-восстановительных реакций. Понятие о смешанных потенциалах.

Основные неорганические и органические окислители и восстановители, применяемые в анализе. Методы предварительного окисления и восстановления определяемого компонента.

Процессы осаждения и соосаждения. Равновесие в системе раствор - осадок. Осадки и их свойства. Схема образования осадка. Кристаллические и аморфные осадки. Зависимость структуры осадка от его индивидуальных свойств (растворимости, полярности молекул) и условий осаждения (концентрации осаждаемого иона и осадителя, солевого состава раствора, pH, температуры). Зависимость формы осадка от скорости образования первичных частиц и их роста. Факторы, влияющие на растворимость осадков: температура, ионная сила, действие одноименного иона, реакции протонизации, комплексообразования, окисления-восстановления, структура и размер частиц. Условия получения кристаллических и аморфных осадков. Гомогенное осаждение. Старение осадка. Причины загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение). Классификация различных видов соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфизм). Положительное и отрицательное значение явления соосаждения в анализе.

Органические реагенты в химическом анализе

Функционально-аналитические группы (ФАГ). Влияние природы, расположения ФАГ, стереохимии молекул реагента на его взаимодействие с неорганическими ионами. Влияние общей структуры органических реагентов на их свойства.

Использование теорий аналогий и «мягких» и «жестких» кислот и оснований для объяснений действия органических реагентов.

Основные типы соединений, образуемых с участием органических реагентов. Хелаты, внутрикомплексные соединения. Факторы, определяющие устойчивость хелатов: характер связи металл-лиганд, размер цикла, число циклов.

Важнейшие органические реагенты, применяемые для обнаружения и определения ионов металлов, для маскирования и демаскирования, разделения.

Возможности использования органических реагентов в различных методах анализа.

Методы обнаружения и идентификации

Задачи и выбор метода обнаружения и идентификации химических соединений. Идентификация атомов, ионов и веществ. Дробный и систематический анализ. Физические методы обнаружения и идентификации

неорганических и органических веществ. Микрорентгенофлуориметрический анализ, пирохимический анализ (окрашивание пламени, возгонка, образование перлов). Капельный анализ. Анализ растиранием порошков. Хроматографические методы качественного анализа. Экспрессный качественный анализ в заводских и полевых условиях. Примеры практического применения методов обнаружения.

Методы выделения, разделения и концентрирования

Основные методы разделения и концентрирования, их роль в химическом анализе. Сочетание методов разделения и концентрирования с методами определения; гибридные методы. Разделение сопоставимых количеств элементов и отделение малых количеств от больших. Одноступенчатые и многоступенчатые процессы разделения. Константы распределения. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Коэффициент разделения. Коэффициент концентрирования.

Методы экстракции. Теоретические основы методов. Закон распределения. Классификация экстракционных процессов. Скорость экстракции. Типы экстракционных систем. Условия экстракции неорганических и органических соединений. Реэкстракция. Природа и характеристика экстрагентов.

Разделение элементов методом экстракции. Основные органические реагенты, используемые для разделения элементов методом экстракции. Селективное разделение элементов методом подбора органических растворителей, изменения рН водной фазы, маскирования и демаскирования. Приборы для экстракции.

Методы осаждения и соосаждения. Применение неорганических и органических реагентов для осаждения. Способы разделения путем установления различных значений рН, образования комплексных соединений и применения окислительно-восстановительных реакций. Групповые реагенты и предъявляемые к ним требования. Характеристики малорастворимых соединений, наиболее часто используемых в анализе. Концентрирование микроэлементов соосаждением на неорганических и органических носителях (коллекторах).

Другие методы. Электрохимические методы. Отгонка (дистилляция, возгонка). Зонная плавка.

Хроматографические методы анализа

Определение хроматографии. Понятие о подвижной и неподвижной фазах. Классификация методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, по механизму разделения, по технике выполнения. Способы получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный). Основные параметры хроматограммы. Основное уравнение хроматографии. Селективность и эффективность хроматографического

разделения. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория. Разрешение как фактор оптимизации хроматографического процесса. Качественный и количественный хроматографический анализ.

Газовая хроматография, Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) и газо-жидкостная хроматография. Сорбенты и носители, требования к ним. Механизм разделения. Схема газового хроматографа. Колонки. Детекторы, их чувствительность и селективность. Области применения газовой хроматографии.

Жидкостная хроматография. Виды жидкостной хроматографии. Преимущества высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Схема жидкостного хроматографа. Насосы, колонки. Основные типы детекторов, их чувствительность и селективность.

Адсорбционная жидкостная хроматография. Нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Полярные и неполярные неподвижные фазы и принципы их выбора. Модифицированные силикагели как сорбенты. Подвижные фазы и принципы их выбора. Области применения адсорбционной жидкостной хроматографии.

Ионообменная хроматография. Строение и физико-химические свойства ионообменников. Ионообменное равновесие. Селективность ионного обмена и факторы его определяющие. Области применения ионообменной хроматографии. Ионная хроматография как вариант высокоэффективной ионообменной хроматографии. Особенности строения и свойства сорбентов для ионной хроматографии. Одноколоночная и двухколоночная ионная хроматография, их преимущества и недостатки. Ионохроматографическое определение катионов и анионов. Ион-парная и лигандообменная хроматография. Общие принципы. Подвижные и неподвижные фазы. Области применения.

Эксклюзионная хроматография. Общие принципы метода. Подвижные и неподвижные фазы. Особенности механизма разделения. Определяемые вещества и области применения метода.

Плоскостная хроматография. Общие принципы разделения. Способы получения плоскостных хроматограмм (восходящий, нисходящий, круговой, двумерный). Реагенты для проявления хроматограмм. Бумажная хроматография. Механизмы разделения. Подвижные фазы. Преимущества и недостатки. Тонкослойная хроматография. Механизмы разделения. Сорбенты и подвижные фазы. Области применения.

Гравиметрический метод анализа

Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки метода. Прямые и косвенные методы определения. Важнейшие органические и неорганические осадители. Общая схема определений. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам. Изменения состава осадка при высушивании и прокаливании. Погрешности в гравиметрическом анализе. Термогравиметрический анализ.

Аналитические весы. Чувствительность весов и ее математическое выражение. Факторы, влияющие на точность взвешивания. Техника взвешивания.

Примеры практического применения гравиметрического метода анализа. Определение элементов в виде оксидов. Определение кальция и магния. Определение серы, галогенов в неорганических и органических соединениях. Различные методы определения фосфора и кремния. Применение органических реагентов для определения никеля, кобальта, цинка и магния.

Титриметрические методы анализа

Методы титриметрического анализа. Классификация. Требования, предъявляемые к реакции в титриметрическом анализе. Виды титриметрических определений: прямое, обратное, косвенное титрование. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии. Эквивалент. Молярная масса эквивалента. Первичные стандарты, требования к ним. Фиксаналы. Вторичные стандарты. Виды кривых титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Автоматические титраторы.

Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Влияние величины констант кислотности или основности, концентрации кислот или оснований, температуры, ионной силы на величину скачка на кривой титрования. Кислотно-основное титрование в неводных средах. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, смесей кислот и оснований.

Примеры практического применения. Первичные стандарты для установления концентрации растворов кислот и оснований. Приготовление и стандартизация растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Титрование кислот, оснований, смесей кислот и смесей оснований. Анализ смесей карбоната и гидрокарбоната натрия, карбоната и гидроксида натрия. Определение азота по методу Кьельдаля и солей аммония прямым и косвенным методами. Определение нитратов и нитритов.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования: концентрация ионов водорода, образование комплексов и малорастворимых соединений, ионная сила, температура. Способы определения конечной точки титрования; индикаторы. Погрешности титрования.

Методы окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия. Определение железа(II), марганца(II), оксалатов, пероксида водорода, нитритов.

Иодометрия и иодиметрия. Система иод-иодид как окислитель или восстановитель. Определение арсенитов, арсенатов, железа(III), меди(II), галогенид-ионов, пероксидов, кислот. Определение воды и функциональных групп органических соединений.

Бихроматометрия. Определение железа(II), урана(IV).

Броматометрия, цериметрия, ванадатометрия, титанометрия, хромометрия. Первичные и вторичные стандарты. Индикаторы. Определение неорганических и органических соединений.

Осадительное титрование. Построение кривых титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования; индикаторы. Погрешности титрования. Примеры практического применения.

Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Построение кривых титрования. Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Способы комплексометрического титрования: прямое, обратное, косвенное. Селективность титрования и способы ее повышения. Погрешности титрования.

Примеры практического применения. Определение кальция, магния, железа, алюминия, меди, цинка в растворах чистых солей и при совместном присутствии.

Другие титриметрические методы анализа. Термометрическое, радиометрическое титрование. Сущность методов.

Кинетические методы анализа

Сущность кинетических методов. Каталитический и некаталитический варианты кинетических методов; их чувствительность и селективность. Типы используемых каталитических и некаталитических реакций: окисления-восстановления, обмена лигандов в комплексах, превращения органических соединений, фотохимические и ферментативные реакции. Способы определения концентрации по данным кинетических измерений. Примеры практического применения.

Электрохимические методы анализа

Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Равновесные и неравновесные электрохимические системы. Явления, возникающие при протекании тока (омическое падение напряжения, концентрационная и кинетическая поляризация). Поляризационные кривые и их использование в различных электрохимических методах.

Потенциометрия

Прямая потенциометрия. Измерение потенциала. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы. Индикаторные

электроды. Ионметрия. Классификация ионселективных электродов: электроды с гомогенными и гетерогенными кристаллическими мембранами, стеклянные электроды, электроды с подвижными носителями, ферментные и газочувствительные электроды. Электродная функция, коэффициент селективности, время отклика.

Примеры практического применения ионметрии. Определение pH, ионов щелочных металлов, галогенид-ионов.

Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования. Использование реакций кислотно-основных, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Примеры практического применения. Титрование фосфорной, смесей соляной и азотной, соляной и уксусной кислот в водно-органических средах. Определение иодидов и хлоридов при совместном присутствии. Использование окислительно-восстановительного титрования для определения ионов металлов разных степеней окисления.

Кулонометрия

Теоретические основы метода. Способы определения количества электричества. Прямая кулонометрия и косвенная (кулонометрическое титрование). Кулонометрия при постоянном токе и постоянном потенциале. Внешняя и внутренняя генерация кулонометрического титранта. Титрование электроактивных и электронеактивных компонентов. Определение конечной точки титрования. Преимущества и ограничения метода кулонометрического титрования по сравнению с другими титриметрическими методами.

Примеры практического применения. Определение малых количеств кислот и оснований, окислителей и восстановителей.

Вольтамперометрия

Классификация вольтамперометрических методов. Преимущества и недостатки ртутного электрода. Применение твердых электродов. Получение и характеристика вольтамперной кривой. Конденсаторный, миграционный, диффузионный токи. Предельный диффузионный ток. Полярография. Уравнение Ильковича. Уравнение полярографической волны Ильковича-Гейровского. Потенциал полуволны. Факторы, влияющие на величину потенциала полуволны. Современные виды вольтамперометрии: прямая и инверсионная, переменноточковая; хроноамперометрия с линейной разверткой (осциллография). Преимущества и ограничения по сравнению с классической полярографией.

Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды. Выбор потенциала индикаторного электрода. Амперометрическое титрование с одним и двумя поляризованными электродами. Виды кривых титрования.

Примеры практического применения вольтамперометрических методов и амперометрического титрования. Снятие и расшифровка полярограммы индивидуального деполяризатора - иона металла. Снятие полярографического спектра. Определение концентрации веществ методом градуировочного графика и методом добавок с использованием классической, осциллографической, переменноточковой вольт-амперометрии.

Другие электрохимические методы анализа

Общая характеристика электрогравиметрических методов. Электропроводность растворов и принципы кондуктометрии. Хронопотенциометрия - вольтамперометрия при постоянном токе. Практическое применение методов. Сравнительная характеристика чувствительности и избирательности, областей применения электрохимических методов.

Спектроскопические методы анализа

Спектр электромагнитного излучения (энергия, способы ее выражения; термины, символы и единицы энергии излучения; диапазоны излучения, типы энергетических переходов). Основные типы взаимодействия вещества с излучением: эмиссия (тепловая, люминесценция), поглощение, рассеяние. Классификация спектроскопических методов по энергии. Классификация Спектроскопических методов на основе спектра электромагнитного излучения (атомная, молекулярная, абсорбционная, эмиссионная спектроскопия).

Спектры атомов. Основные и возбужденные состояния атомов, характеристики состояний. Энергетические переходы. Правила отбора. Законы испускания и поглощения. Вероятности электронных переходов и времена жизни возбужденных состояний. Характеристики спектральных линий: положение в спектре, интенсивность, полуширина.

Спектры молекул; их особенности. Схемы электронных уровней молекулы. Представление о полной энергии молекул как суммы электронной, колебательной и вращательной. Зависимость вида спектра от агрегатного состояния вещества.

Основные законы поглощения электромагнитного излучения (Бугера-Ламберта-Бера) и излучения (Ломакина-Шейбе). Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого соединения.

Аппаратура. Способы монохроматизации лучистой энергии. Классификация спектральных приборов. Характеристики спектральных приборов: дисперсия, разрешающая способность, светосила. Приемники излучения: фотоэмульсия, фотоэлементы, фотоумножители, полупроводниковые приемники излучения. Инструментальные помехи. Шумы и отношение сигнал-шум; оценка минимального аналитического сигнала.

Методы атомной оптической спектроскопии

Атомно-эмиссионный метод. Источники атомизации и возбуждения: электрические разряды (дуговые, искровые, пониженного давления), пламена, индуктивно-связанная плазма, лазеры. Основные характеристики источников атомизации: температура плазмы, состав пламени, концентрация электронов. Физические и химические процессы в источниках атомизации и возбуждения.

Спектрографический и спектрометрический методы анализа, их особенности, области применения. Качественный и количественный анализ. Основная аппаратура: спектрографы, квантометры. Метод эмиссионной спектрометрии пламени. Подготовка пробы к анализу, особенности введения пробы в пламена. Горелки и распылители. Пламенные фотометры и спектрофотометры.

Атомно-флуоресцентный метод. Принцип метода; особенности и применение.

Атомно-абсорбционный метод. Атомизаторы (пламенные и непламенные). Источники излучения (лампы с полым катодом, источники сплошного спектра, лазеры), их характеристики. Возможности, преимущества и недостатки метода, его сравнение с атомно-эмиссионными методами (точность, избирательность, чувствительность, экспрессность). Примеры практического применения атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов.

Методы молекулярной оптической (УФ, видимой и ИК) спектроскопии

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия).

Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром. Функциональный анализ по колебательным и электронным спектрам.

Основной закон светопоглощения. Отклонения от закона, их причины (химические; температура, эффекты, обусловленные растворителем; рассеяние света; монохроматизация излучения). Понятие об истинном и кажущемся молярном коэффициенте поглощения. Инструментальные погрешности; оптимальный интервал измеряемых значений оптической плотности.

Способы определения концентрации веществ. Измерение высоких, низких оптических плотностей (дифференциальный метод). Анализ многокомпонентных систем. Фотометрические аналитические реагенты; требования к ним. Приборы в спектрофотометрии.

Примеры практического применения метода. Применение метода для исследования реакций (комплексообразования, протолитических, агрегации), сопровождающихся изменением спектров поглощения.

Оптико-акустическая, термолинзовая спектроскопия. Методы, основанные на рассеянии излучения (спектроскопия комбинационного рассеяния, диффузионного отражения).

Молекулярная люминесцентная спектроскопия. Общая классификация молекулярной люминесценции. Схема Яблонского. Флуоресценция и фосфоресценция. Закон Стокса-Ломмеля. Правило зеркальной симметрии Левшина. Энергетический и квантовый выход. Закон Вавилова. Тушение люминесценции. Люминесцентный качественный и количественный анализ. Приборы в люминесценции.

Примеры практического применения метода. Преимущества люминесцентной спектроскопии при идентификации и определении органических соединений.

Методы рентгеновской спектроскопии

Виды рентгеновской спектроскопии: рентгеноэмиссионная, рентгеноабсорбционная, рентгенофлуоресцентная. Принцип рентгеноэмиссионной спектроскопии; рентгеноспектральный микроанализ (электронный зонд). Основы рентгенофлуоресцентной спектроскопии; особенности и значение метода (быстрый неразрушающий многоэлементный анализ); примеры использования.

Место и роль спектроскопических методов в аналитической химии и химическом анализе.

Другие физические методы анализа

Масс-спектрометрия. Идентификация и определение органических веществ; элементный и изотопный анализ. Хромато-масс-спектрометрия. Общие представления о резонансных (ЭПР-, ЯМР-, Мессбауэровская спектроскопия) и ядерных методах.

Автоматизация анализа и использование ЭВМ в аналитической химии

Использование ЭВМ в аналитической химии: сбор и первичная обработка результатов анализа; обработка многокомпонентных спектров и хроматограмм. Управление аналитическими приборами, создание гибридных устройств анализатор-ЭВМ. Планирование и оптимизация эксперимента. Симплекс-оптимизация. Расчеты равновесий.

Математические методы в практике работы химико-аналитических лабораторий. Автоматизация и механизация химического анализа. Автоматизация периодического, дискретного анализа и непрерывного анализа в потоке. Проточно-инжекционный анализ. Автоматизированные приборы, системы и комплексы, автоматы-анализаторы для лабораторного и производственного анализа. Примеры современных высокоэффективных аналитических приборов-автоматов (газоанализаторы, хромато-масс-

спектрометры, автоматические приборы и системы для проточно-инжекционного анализа, для отбора и анализа проб космического вещества, лабораторные роботы).

Пробоотбор и пробоподготовка

Представительность пробы; проба и объект анализа; проба и метод анализа. Факторы, обуславливающие размер и способ отбора представительной пробы. Способы получения представительной пробы твердых, жидких и газообразных веществ. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Устройства и приемы, используемые при отборе проб; первичная обработка и хранение проб.

Основные способы перевода пробы в форму, необходимую для данного вида анализа: растворение в различных средах; спекание, сплавление, разложение под действием высоких температур, давления, высокочастотного разряда; комбинирование различных приемов; особенности разложения органических соединений. Способы устранения и учета загрязнений и потерь компонентов при пробоподготовке.

Основные объекты анализа

Объекты окружающей среды: воздух, природные и сточные воды, почвы, донные отложения. Характерные особенности и задачи их анализа.

Биологические и медицинские объекты. Аналитические задачи в этой области. Санитарно-гигиенический контроль.

Геологические объекты. Анализ силикатов, карбонатов, железных, никель-кобальтовых руд, полиметаллических руд.

Металлы, сплавы и другие продукты металлургической промышленности. Определение черных, цветных, редких, благородных металлов и анализ их сплавов. Анализ неметаллических включений и определение газообразующих примесей в металлах. Контроль металлургических производств.

Атомные материалы. Определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов и некоторых продуктов деления.

Неорганические соединения. Вещества особой чистоты (в том числе полупроводниковые материалы, материалы высокотемпературной сверхпроводимости); определение в них основных компонентов, примесных и легирующих микроэлементов. Послойный и локальный анализ кристаллов и пленочных материалов.

Природные и синтетические органические вещества и элементоорганические соединения, полимеры. Виды анализа таких объектов и соответствующие методы. Примеры решения задач контроля органических производств.

Специальные объекты анализа: токсичные и радиоактивные вещества, токсины в пищевых продуктах, наркотики, взрывчатые и легковоспламеняющиеся вещества, газы, космические объекты.

Основная литература

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк.; 2004. - 503 с.; 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Академия. 2010.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. / под ред. А.А. Ищенко. М. : Изд. центр "Академия", 2010. Т. 1. 351 с.
3. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. / под ред. А.А. Ищенко. М. : Изд. центр "Академия", 2010. Т. 2. 411 с.
4. Основы аналитической химии. Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А. Уч. пособие. Омск: Изд. ОмСГ, 2007 г.
5. [Васильев В.П.](#) Аналитическая химия: Учебник в 2 кн. М.: Дрофа. 2007 г.

Дополнительная литература

1. Кулапина Е.Г. Электрохимические методы анализа. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2007. 105 с.
2. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2006. 110 с.
3. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 398 с.

Вопросы

1. Предмет аналитической химии, ее структура; место в системе наук, связь с практикой.
2. Значение аналитической химии в науке, экономике и других сферах.
3. Виды химического анализа.
4. Химические, физические и биологические методы анализа.
5. Основные этапы развития аналитической химии.
6. Основные стадии химического анализа.
7. Основные метрологические характеристики методики.
8. Способы определения содержания по данным аналитических измерений.
9. Классификация погрешностей анализа.
10. Способы оценки правильности анализа.
11. Статистическая обработка результатов измерений.
12. Основные типы химических реакций в аналитической химии.
13. Константы равновесия реакций и процессов.
14. Теория Дебая-Хюккеля. Коэффициенты активности.
15. Скорость реакций в химическом анализе.
16. Современные представления о кислотах и основаниях: Теория Льюиса, теория Бренстеда-Лоури.
17. Константы кислотности и основности. Кислотные и основные свойства растворителей.

18. Константа автопротолиза. Влияние природы растворителя на силу кислоты и основания; нивелирующий и дифференцирующий эффект растворителя.
19. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость.
20. Вычисления рН растворов кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований, смеси кислот и оснований.
21. Типы комплексных соединений, используемых в аналитической химии.
22. Свойства комплексных соединений, имеющие аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска, летучесть.
23. Количественные характеристики комплексных соединений.
24. Влияние комплексообразования на растворимость соединений, кислотно-основное равновесие, окислительно-восстановительный потенциал систем, стабилизацию различных степеней окисления элементов.
25. Электродный потенциал. Уравнение Нернста.
26. Направление реакции окисления и восстановления.
27. Основные неорганические и органические окислители и восстановители, применяемые в анализе.
28. Равновесие в системе раствор - осадок.
29. Осадки и их свойства. Кристаллические и аморфные осадки.
30. Факторы, влияющие на растворимость осадков.
31. Условия получения кристаллических и аморфных осадков.
32. Причины загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение).
33. Классификация различных видов соосаждения. Положительное и отрицательное значение явления соосаждения в анализе.
34. Хелаты, внутрикомплексные соединения.
35. Важнейшие органические реагенты, применяемые для обнаружения и определения ионов металлов, для маскирования и демаскирования, разделения.
36. Возможности использования органических реагентов в различных методах анализа.
37. Идентификация атомов, ионов и веществ. Дробный и систематический анализ.
38. Основные методы разделения и концентрирования, их роль в химическом анализе.
39. Константа распределения. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Коэффициент разделения. Коэффициент концентрирования.
40. Теоретические основы методов экстракции.
41. Классификация экстракционных процессов.
42. Типы экстракционных систем.
43. Применение неорганических и органических реагентов для осаждения.
44. Концентрирование микроэлементов соосаждением на неорганических и органических носителях (коллекторах).

45. Определение хроматографии. Классификация методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, по механизму разделения, по технике выполнения.
46. Способы получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный).
47. Основные параметры хроматограммы.
48. Основное уравнение хроматографии. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория.
49. Качественный и количественный хроматографический анализ.
50. Газовая хроматография. Схема газового хроматографа. Колонки.
51. Газо-адсорбционная (газо-твёрдофазная) хроматография. Сорбенты и носители, требования к ним. Механизм разделения.
52. Газо-жидкостная хроматография.
53. Детекторы в газовой хроматографии, их чувствительность и селективность.
54. Жидкостная хроматография. Схема жидкостного хроматографа. Насосы, колонки.
55. Виды жидкостной хроматографии.
56. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).
57. Основные типы детекторов в жидкостной хроматографии, их чувствительность и селективность.
58. Полярные и неполярные неподвижные фазы в ВЭЖХ и принципы их выбора.
59. Подвижные фазы в ВЭЖХ и принципы их выбора.
60. Ионообменная хроматография. Ион-парная и лигандообменная хроматография.
61. Эксклюзионная хроматография.
62. Тонкослойная хроматография.
63. Бумажная хроматография.
64. Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки метода.
65. Важнейшие органические и неорганические осадители.
66. Общая схема гравиметрического определения. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам.
67. Погрешности в гравиметрическом анализе.
68. Термогравиметрический анализ.
69. Примеры практического применения гравиметрического метода анализа.
70. Методы титриметрического анализа. Классификация.
71. Требования, предъявляемые к реакции в титриметрическом анализе.
72. Виды титриметрических определений: прямое, обратное, косвенное титрование.
73. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии.
74. Первичные стандарты, требования к ним. Фиксаналы. Вторичные стандарты.

75. Виды кривых титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.
76. Построение кривых кислотно-основного титрования.
77. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, смесей кислот и оснований.
78. Первичные стандарты для установления концентрации растворов кислот и оснований.
79. Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования.
80. Факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования: концентрация ионов водорода, образование комплексов и малорастворимых соединений, ионная сила, температура.
81. Индикаторы в окислительно-восстановительном титровании.
82. Методы окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия. Иодометрия. Бихроматометрия.
83. Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии.
84. Комплексонометрия. Построение кривых титрования.
85. Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним.
86. Общая характеристика электрохимических методов. Классификация.
87. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения.
88. Явления, возникающие при протекании тока (омическое падение напряжения, концентрационная и кинетическая поляризация).
89. Поляризационные кривые и их использование в различных электрохимических методах.
90. Прямая потенциометрия. Индикаторные электроды. Ионометрия.
91. Классификация ионселективных электродов.
92. Электродная функция, коэффициент селективности, время отклика.
93. Примеры практического применения ионометрии.
94. Потенциометрическое титрование.
95. Кулонометрия. Теоретические основы метода.
96. Способы определения количества электричества.
97. Прямая и косвенная кулонометрия. Кулонометрия при постоянном токе и постоянном потенциале.
98. Кулонометрическое титрование. Примеры практического применения.
99. Классификация вольтамперометрических методов.
100. Строение, преимущества и недостатки ртутного электрода.
101. Применение твердых электродов в вольтамперометрии.
102. Получение и характеристика вольтамперной кривой.
103. Уравнение Ильковича. Уравнение полярографической волны Ильковича-Гейровского.
104. Современные виды вольтамперометрии.
105. Амперометрическое титрование.

106. Определение концентрации веществ методом градуировочного графика и методом добавок с использованием классической, осциллографической, переменного тока вольт-амперометрии.
107. Общая характеристика электрогравиметрических методов.
108. Спектр электромагнитного излучения.
109. Основные типы взаимодействия вещества с излучением.
110. Классификация спектроскопических методов.
111. Спектры атомов. Основные и возбужденные состояния атомов. Законы испускания и поглощения.
112. Спектры молекул; их особенности. Схемы электронных уровней молекулы.
113. Основные законы поглощения электромагнитного излучения (Бугера-Ламберта-Бера) и излучения (Ломакина-Шейбе). Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого соединения.
114. Атомно-эмиссионный анализ. Основы метода. Источники атомизации и возбуждения.
115. Физические и химические процессы в источниках атомизации и возбуждения.
116. Метод эмиссионной спектрометрии пламени.
117. Атомно-абсорбционный метод. Атомизаторы и источники излучения.
118. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия).
119. Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром.
120. Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Отклонения от закона, их причины.
121. Инструментальные погрешности; оптимальный интервал измеряемых значений оптической плотности.
122. Способы определения концентрации веществ. Измерение высоких, низких оптических плотностей (дифференциальный метод).
123. Анализ многокомпонентных систем.
124. Фотометрические аналитические реагенты; требования к ним.
125. Приборы в спектрофотометрии.
126. Молекулярная люминесцентная спектроскопия. Общая классификация молекулярной люминесценции. Схема Яблонского. Флуоресценция и фосфоресценция.
127. Закон Стокса-Ломмеля. Правило зеркальной симметрии Левшина. Энергетический и квантовый выход. Закон Вавилова.
128. Люминесцентный качественный и количественный анализ. Примеры практического применения метода.
129. Масс-спектрометрия. Идентификация и определение органических и неорганических веществ.
130. Хромато-масс-спектрометрия.

131. Использование ЭВМ в аналитической химии: сбор и первичная обработка результатов анализа; обработка многокомпонентных спектров и хроматограмм.
132. Управление аналитическими приборами, создание гибридных устройств анализатор-ЭВМ.
133. Автоматизация и механизация химического анализа.
134. Проточно-инжекционный анализ.
135. Представительность пробы. Факторы, обуславливающие размер и способ отбора представительной пробы.
136. Способы получения представительной пробы твердых, жидких и газообразных веществ.
137. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Устройства и приемы, используемые при отборе проб; первичная обработка и хранение проб.
138. Основные способы перевода пробы в форму, необходимую для данного вида анализа.
139. Способы устранения и учета загрязнений и потерь компонентов при пробоподготовке.
140. Объекты окружающей среды: воздух, природные и сточные воды, почвы, донные отложения. Характерные особенности и задачи их анализа.
141. Биологические и медицинские объекты. Аналитические задачи в этой области.
142. Геологические объекты. Анализ силикатов, карбонатов, железных, никель-кобальтовых руд, полиметаллических руд.
143. Анализ металлов, сплавов и других продуктов металлургической промышленности.
144. Природные и синтетические органические вещества и элементоорганические соединения, полимеры. Виды анализа таких объектов и соответствующие методы.

Раздел 3. Физическая химия

Введение

Предмет и особенности физической химии. Ее место в системе образования специалиста химика. Краткий очерк исторического развития. Методы физической химии. Разделы физической химии.

Раздел 1. Основы термодинамики

Тема 1.1. Первый закон термодинамики и его приложения

Определение термодинамики и ее особенности. Значение ее в решении современных задач физической химии. Взаимодействие системы и окружающей среды. Нулевое начало термодинамики. Первый закон термодинамики. Параметры воздействия окружающей среды, координата состояния (экстенсивные свойства) и потенциалы (интенсивные свойства) различных видов энергетического взаимодействия. Аналитическое

выражение первого закона термодинамики. Свойства функций внутренней энергии.

Уравнение состояния системы. Идеальные и реальные газы. Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний. Условия устойчивости системы.

Теплота и теплоемкость. Калорические коэффициенты, их взаимосвязь. Применение первого закона термодинамики к идеальным газам. Равновесные и неравновесные процессы, их характерные особенности. Понятие максимальной работы. Обратимые процессы. Термохимия. Понятие теплового эффекта. Закон Гесса. Энергия химической связи и ее расчет по термохимическим данным. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа.

Тема 1.2. Второй и третий законы термодинамики и их приложения

Цикл Карно. Второй закон термодинамики. Аналитическое выражение второго закона термодинамики. Энтропия, ее физический смысл. Критика теории тепловой смерти вселенной. Методы расчета энтропии. Постулат Планка, принцип недостижимости абсолютного нуля температур. Расчет абсолютных значений энтропии.

Дифференциальные соотношения в термодинамике. Характеристические функции. Изотермические потенциалы. Уравнение максимальной работы. Проблема химического сродства. Характеристика состояния равновесия в системе. Принцип максимальной работы. Характеристические функции идеального газа. Летучесть. Методы определения и расчета летучести.

Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Плавление, испарение и возгонка. Зависимость упругости насыщенного пара вещества от температуры. Истинная химическая постоянная. Понятие о фазовых переходах второго рода. Уравнение Эренфеста.

Раздел 2. Химическая термодинамика

Тема 2.1. Химическое равновесие

Условия химического равновесия. Координата состояния и обобщенный потенциал химической реакции. Закон действия масс. Способы выражения констант равновесия химической реакции. Расчет равновесного состава газовой смеси при химическом превращении. Способы составления уравнений нормировки. Изменение изобарного потенциала химической реакции, уравнение изотермы. Гомогенные и гетерогенные химические превращения. Экспериментальные методы определения констант равновесия.

Тема 2.2. Влияние основных параметров на химическое равновесие

Зависимость химического равновесия от температуры и давления. Принцип Ле-Шателье-Брауна. Уравнение изобары и изохоры химической реакции. Уравнение Ван Лаара-Планка. Вычисление зависимости константы равновесия от температуры по табличным данным: способ с определением постоянной интегрирования, способ Шварцмана-Темкина. Тепловой закон Нернста. Его роль в установлении третьего закона термодинамики. Применение его для расчета констант равновесия в конденсированной и

газовой фазе. Приближенные методы расчета констант равновесия. Правило Киреева.

Тема 2.3. Гетерогенные равновесия

Гетерогенное равновесие и его условия. Правило фаз. Применение его к однокомпонентным системам. Объемная и плоская диаграмма состояния вещества. Метастабильные состояния, явления энантиотропии и монотропии. Применение правила фаз к двухкомпонентным системам. Объемная диаграмма состояния для двухкомпонентной системы.

Гетерогенное равновесие в конденсированных фазах. Образование простой эвтектики. Криогидратные смеси. Термический анализ. Образование химического соединения в бинарной системе. Диаграммы состояния при различной термической устойчивости химического соединения. Физико-химический анализ и его основные принципы. Учение о сингулярных точках. Образование твердых растворов. Диаграммы состояния твердых растворов замещения и внедрения. Дальтонида и бертолида. Применение правила фаз к трехкомпонентным системам. Треугольник состава. Диаграмма состояния при образовании тройной эвтектики. Монотектический треугольник. Испарение воды из раствора двух солей с общим ионом.

Раздел 3. Учение о растворах

Тема 3.1. Основные понятия растворов. Газовые растворы

Способы выражения концентрации в растворе. Межмолекулярное взаимодействие в растворах. Энтропийный фактор растворения. Теории растворов.

Изменение изобарного потенциала при смешении. Химический потенциал компонента в растворе. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема. Влияние силовых полей на равновесие вещества в системе. Полные потенциалы. Термодинамические функции идеальных растворов газов. Реальные растворы газов. Использование метода летучести. Ограниченная растворимость газов.

Тема 3.2. Жидкие растворы

Жидкие растворы. Межмолекулярные взаимодействия в жидких растворах. Равновесие жидкости и пара. Закон Рауля. Идеальные растворы. Термодинамическая классификация растворов. Функции смешения. Избыточные термодинамические функции и их свойства. Положительные и отрицательные отклонения. Законы Коновалова и их обоснование по уравнению Гиббса-Дюгема. Диаграмма бинарного равновесия в системе жидкость-пар. Фракционная перегонка жидкостей. Азеотропные смеси.

Тема 3.3. Растворимость веществ в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях. Идеальная растворимость. Законы растворимости газов в жидкостях. Зависимость растворимости газов от температуры. Ограниченная растворимость жидкостей и влияние на нее температуры. Несмешивающиеся жидкости, перегонка с водяным паром. Идеальная растворимость твердых веществ в жидкостях. Уравнение Шредера. Реальные растворы твердых веществ в жидкостях. Явления

криоскопии и эбулиоскопии. Теория данных явлений. Практика криоскопического опыта. Осмотические явления. Термодинамика осмотического давления. Ограниченная растворимость 3-х компонентной жидкой системы. Правило Тарасенкова. Законы распределения Нернста.

Химический потенциал компонента в реальных растворах. Понятие активности компонента в реальных растворах. Выбор стандартного состояния для определения активности растворителя и растворенного вещества. Коэффициент активности. Избыточные термодинамические функции растворения. Регулярные жидкие растворы.

Раздел 4. Статистическая термодинамика

Тема 4.1. Предмет статистической термодинамики. Классический и квантовый подходы при определении макро- и микросостояний системы. Обобщенные координаты, скорости и импульсы. Полная энергия системы. Уравнения движения Гамильтона. Понятие фазы и фазового пространства, фазовая траектория. « μ » и «Г» -фазовые пространства. Динамическая и вероятностная задачи при определении микросостояния системы.

Квантово-механическое описание системы. Фермионы и бозоны. Способы распределения фермионов и бозонов по квантовым состояниям. Сравнение с классическим приближением. Квазиклассическое приближение. Нормированный фазовый объем.

Тема 4.2. Ансамбли Гиббса и их классификация. Определение средних величин по ансамблю Гиббса. Постулаты статистической термодинамики. Макросвойства системы как средние значения случайных величин. Усреднение по времени и ансамблю Гиббса. Микроканонический, канонический и большой канонический ансамбли Гиббса. Плотность вероятности и вероятность микросостояния системы в квазиклассическом приближении. Теорема Лиувилля. Постулаты статистической термодинамики.

Тема 4.3. Микроканоническое и каноническое распределение Гиббса. Статистический интеграл. Статистический расчет термодинамических функций с применением квазиклассического приближения

Определение микроканонического ансамбля. Вероятность макросостояния. Статистическое определение энтропии. Энтропия изолированной системы в условиях равновесия. Канонический ансамбль Гиббса. Плотность вероятности и нормированная плотность вероятности для канонического ансамбля Гиббса. Статистический интеграл. Расчет термодинамических функций: внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, изохорно-изотермического и изобарно-изотермического потенциалов, энтальпии в квазиклассическом приближении (использование статистического интеграла).

Тема.4.4. Статистическая термодинамика идеального газа. Распределение Максвелла-Больцмана по энергиям и скоростям

Статистический интеграл для одной частицы и N-частиц. Их взаимосвязь. Расчет средней энергии одной частицы и системы из N-частиц. Вклад различных степеней свободы в общий статистический интеграл. Статистический интеграл для поступательных степеней свободы.

Распределение частиц по скоростям и импульсам. Средние значения скорости.

Тема.4.5. Определение средних величин по ансамблю Гиббса при квантовом подходе. Сумма по состояниям. Их связь с термодинамическими функциями. Вероятность определенного квантового состояния. Принцип равной вероятности состояний с одинаковой энергией. Квантовый подход при рассмотрении канонического ансамбля Гиббса. Сумма по состояниям для системы в целом. Молекулярная сумма по состояниям. Взаимосвязь суммы по состояниям и молекулярной суммы по состояниям для неразличимых частиц. Расчет термодинамических функций и констант равновесия химических реакций с использованием суммы по состояниям и молекулярной суммы по состояниям.

Тема 4.6. Статистические суммы по состояниям для различных степеней свободы и их вклад в термодинамические функции

Молекулярные суммы по состояниям для поступательной, вращательной, колебательной, электронной степеням свободы. Оценка вклада различных степеней свободы в значения термодинамических функций для простых молекулярных моделей (линейный гармонический осциллятор, жесткий ротатор).

Раздел 5. Ионика

Определение и основные разделы теоретической электрохимии; краткая история их возникновения. Понятие о химической и электрохимической реакции. Реализация электрохимических реакций в электролизерах и химических источниках тока. Прикладные вопросы электрохимии.

Тема 5.1. Слабые электролиты

Ионика. Представления Фарадея и Аррениуса о строении растворов электролитов. Основные положения и недостатки теории Аррениуса. Работы Кистяковского и Каблукова. Механизм образования растворов электролитов. Ион-дипольные взаимодействия и причины устойчивости ионных систем. Цикл Борна – Габер.

Тема 5.2. Сильные электролиты

Термодинамическое описание растворов электролитов. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов. Модельные представления Гхоша. Теория Дебая-Гюккеля; вывод уравнений для потенциала ионной атмосферы и коэффициента активности; сравнение теории с экспериментальными данными. Недостатки теории Дебая-Гюккеля.

Тема 5.3. Неравновесные свойства растворов электролитов

Причины направленного движения ионов в растворе. Явления миграции и диффузии. Удельная электропроводность. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для слабых и сильных электролитов. Молярная и эквивалентная электропроводность. Скорость движения иона в электрическом поле. Подвижность ионов. Связь эквивалентной электропроводности с подвижностью ионов. Закон Кольрауша. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для слабых и сильных электролитов. Эмпирический закон Кольрауша. Интерпретация явлений

электропроводности с точки зрения теории Дебая-Гюккеля. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Уравнение Онзагера. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Влияние радиуса иона и вязкости электролита на эквивалентную электропроводность. Правило Писсаржевского-Вальдена. Аномальная подвижность ионов гидроксония и гидроксида. Влияние природы растворителя на эквивалентную электропроводность. Работы Саханова. Образование ионных ассоциатов. Работы Семенченко и Бьеррума. Числа переноса. Факторы, влияющие на числа переноса ионов. Методы определения чисел переноса. Метод Гитторфа. Использование систем с растворимым и нерастворимым анодом. Метод движущейся границы. Расчет истинных чисел переноса.

Раздел 6. Электродинамика

Тема 6.1. Равновесные свойства межфазных границ

Понятие электрод, электрохимическая цепь. Правила записи электрохимической цепи. Скачки потенциала на различных межфазных границах. Внешний, внутренний потенциалы. Гальвани – потенциал. Понятие электрохимического потенциала. Равновесие на границах металл – металл, металл – раствор и раствор – раствор. ЭДС как сумма Гальвани-потенциалов. Определение и выбор знака электродного потенциала. Водородная шкала потенциалов. Таблицы электродных потенциалов. Значение водородной шкалы потенциалов.

Тема 6.2. Термодинамика гальванического элемента

Электрохимический аналог уравнения изотермы химической реакции. Расчет константы равновесия по электрохимическим данным. Уравнение Гиббса – Гельмгольца в электрохимии и его исследование.

Тема 6.3. Классификация электродов

Электроды I и II рода. Окислительно-восстановительные электроды простые и сложные. Правило Лютера. Газовые электроды. Формула Нернста для электродного потенциала. Потенциометрическое определение рН растворов. Хингидронный, водородный и стеклянный электроды. Области их применения.

Тема 6.4. Электрохимические цепи и их практическое применение.

Классификация электрохимических цепей. Физические цепи. Химические цепи обратимые и необратимые. Концентрационные цепи. Концентрационные цепи без переноса (газовые и амальгамные). Концентрационные цепи с переносом катионного и анионного типа. Определение чисел переноса методом ЭДС. Сдвоенные электрохимические цепи. Определение коэффициентов активности методом ЭДС.

Тема 6.5. Основы электрохимической кинетики. Некоторые аспекты прикладной электрохимии

Плотность тока как характеристика скорости электродной реакции. Поляризация электрода. Поляризационная характеристика электрода. Равновесный потенциал. Ток обмена. Поляризуемый и неполяризуемый электроды. Различные случаи возникновения двойного электрического слоя

на границе металл-раствор. Модельные представления о строении ионного двойного слоя.

Стадии электрохимического процесса; понятие лимитирующей стадии. Три основных уравнения диффузионной кинетики. Зависимость плотности тока от потенциала в условиях замедленной стационарной диффузии. Теория замедленного разряда и ее современное обоснование. Зависимость перенапряжения от плотности тока. Формула Тафеля. Прикладные вопросы электродики : коррозия металлов и методы защиты; химические источники тока.

Раздел 7. Формальная кинетика

Тема 7.1. Кинетический анализ простых реакций различных порядков

Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Понятия о реакциях дробного порядка. Молекулярность элементарных стадий. Кинетический закон действия масс. Необратимые реакции первого, второго и третьего порядков. Определение констант скорости из опытных данных. Методы определения порядка реакций.

Тема 7.2. Сложные реакции

Принцип независимости скоростей элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого и второго порядков. Параллельные реакции. Последовательные реакции. Определение констант элементарных стадий из опытных данных. Кинетический анализ сложных процессов. Принцип стационарности Боденштейна.

Тема 7.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

Зависимость константы скорости от температуры. Правило Вант-Гоффа. Эмпирическое уравнение Аррениуса. Теория Аррениуса, ее положения. Вывод уравнения Аррениуса. “Эффективная” и “истинная” энергия активации. Экспериментальное определение энергии активации.

Тема 7.4. Кинетика цепных реакций

Цепные реакции. Элементарные процессы зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи.

Разветвленные цепные реакции. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере окисления водорода. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость положения нижнего предела воспламенения от сосуда и природы его поверхности.

Раздел 8. Теории молекулярной кинетики

Тема 8.1. Теория соударений в химической кинетике

Газокинетический диаметр соударений в применении к молекулярным и бимолекулярным реакциям. Схема Линдемана, ее использование и применимость. Поправка Гиншельвуда.

Тема 8.2. Метод переходного состояния (активированного комплекса)

Свойства активированного комплекса. Допущения теории активированного комплекса. Трансмиссионный коэффициент. Статистический расчет константы скорости.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Соотношения между опытной и истинной энергией активации.

Применение теории соударений и активированного комплекса к реакциям в растворах. Роль процессов сольватации в химической кинетике.

Раздел 9. Катализ

Тема 9.1. Гомогенный катализ

Определение и общие принципы катализа. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа.

Тема 9.2. Гетерогенный катализ.

Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная активность. Активность и селективность катализаторов. Адсорбция как стадия гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов. Металлы как катализаторы. Теория мультиплетов Баландина. Принципы геометрического и энергетического соответствия. Нанесенные катализаторы. Теория активных ансамблей Кобозева. Катализ на полупроводниках. Теория Волькенштейна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я.И. Герасимов и др. Курс физической химии, т.1 и т.2, М., 1975 г.
2. В.Ф. Леонова Термодинамика. М., Высшая школа, 1968г.
3. Ф.Даниэльс, Р. Альберти Физическая химия, М., Высшая школа, 1967г.
4. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко Физическая химия, М., Высшая школа 1988г.
5. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий Электрохимия, М., Высшая школа, 1987г.
6. Л.И. Антропов Теоретическая электрохимия, Изд. 4-е, М., 1984г.
7. А.Л. Ротинян, К.И.Тихонов, И.А. Шошина Теоретическая электрохимия, Л."Химия",1981
8. Физическая химия под ред. Акад. Б.П.Никольского, Л.,Химия, 1987, гл. II.
9. Н.А.Смирнова Метод статистической термодинамики в физической химии, М.:, Высшая школа., 1973г.
10. О.М. Полторак Термодинамика в физической химии М., Высшая школа, 1991г.
11. Е.Н. Еремин Основы химической кинетики М., Высшая школа, 1976г.
12. Краткий справочник физикохимических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой Л. Химия, 1983г.
13. А.Л.Львов, Н.А. Коноплянцева, Р.М.Дворкина Сборник вопросов, и задач по термодинамике, Изд. СГУ, 1985г.
14. Н.А. Коноплянцева, И.А.Казаринов, Л.К. Ильина, И.М. Гамаюнова, Сборник вопросов примеров и задач по электрохимии, Изд. СГУ, 2000г.
15. М.А. Волгин, И.М. Гамаюнова, Сборник вопросов и задач по химической кинетике, изд., СГУ,1999г.

ВОПРОСЫ

I. Общая термодинамика

1. Термодинамическая система: изолированная, закрытая, открытая. Уравнения состояния системы. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний.
2. Первый закон термодинамики. Его формулировки и значение.
3. Условие протекания процессов в системе. Нулевое начало термодинамики.
4. Теплота и работа – как формы передачи энергии. Понятие обобщенной силы.
5. Теплоемкость вещества, ее зависимость от температуры. Калорические коэффициенты.
6. Применение первого закона термодинамики к идеальным газам.
7. Равновесные и неравновесные процессы. Понятие максимальной работы.
8. Работа расширения идеального газа при различных процессах. Уравнение адиабаты идеального газа.
9. Закон Гесса и его значение.
10. Стандартные теплоты образования и теплоты сгорания вещества. Расчет тепловых эффектов по теплотам образования и сгорания химических веществ.
11. Тепловые эффекты химической реакции при постоянном объеме и постоянном давлении, связь между ними.
12. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Закон Кирхгофа.
13. Энергия химической связи и методы ее расчета.
14. Условие превращения теплоты в работу. Цикл Карно.
15. Второй закон термодинамики. Его формулировки и значение.
16. Обоснование второго закона термодинамики по Карно-Клаузиусу.
17. Аналитическое выражение второго закона термодинамики. Физический смысл энтропии. Статистическое толкование энтропии.
18. Методы расчета энтропии.
19. Возрастание энтропии при необратимых процессах. Неравенство Клаузиуса. Несостоятельность "тепловой смерти Вселенной".
20. Третий закон термодинамики. Постулат Планка. Абсолютная энтропия. Принцип недостижимости абсолютного нуля температуры.
21. Дифференциальные соотношения в термодинамике.
22. Термодинамические потенциалы и характеристические функции.
23. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Его физический смысл и значение.
24. Условия равновесия и самопроизвольного протекания процессов в системе.
25. Характеристические функции идеального газа.
26. Летучесть. Методы определения летучести.
27. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

28. Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Истинная химическая постоянная.
29. Понятие о фазовых переходах второго рода.
30. Аксиоматика второго закона термодинамики. Понятие о методе Каратеодори.

II. Химическая термодинамика

1. Термодинамика химического равновесия. Химическая переменная.
2. Закон действия масс. Константа равновесия. Способы выражения константы равновесия.
3. Уравнение изотермы химической реакции.
4. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары химической реакции.
5. Уравнение изохоры химической реакции.
6. Влияние давления на химическое равновесие. Уравнение Планка-Ван-Лаара.
7. Влияние параметров на химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье-Брауна.
8. Расчет равновесного состава газовых реакций. Уравнение материального баланса.
9. Расчет константы равновесия с вычислением постоянной интегрирования.
10. Расчет константы равновесия по методу Шварцмана-Темкина.
11. Расчет константы равновесия с использованием теплового закона Нернста.
12. Приближенные методы расчета констант равновесия.
13. Расчет равновесного состава, исходя из одного моля исходного вещества.
14. Расчет равновесного состава, зная состав исходной смеси.
15. Расчет равновесного состава через степень превращения.
16. Расчет равновесного состава двух последовательных реакций по методу материального баланса.

III. Растворы и гетерогенные равновесия

1. Фундаментальные уравнения Гиббса. Химический потенциал.
2. Химический потенциал компонента идеального и реального газового раствора.
3. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема.
4. Межмолекулярное взаимодействие в растворах. Энтропийный фактор растворения.
5. Равновесие жидкости с паром. Идеальные растворы. Закон Рауля.
6. Реальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения. Закон Генри. Предельно разбавленные растворы.
7. Первый закон Коновалова, Фракционная перегонка жидкостей.
8. Второй закон Коновалова. Разделение азеотропных смесей.
9. Несмешивающиеся жидкости. Перегонка с водяным паром.
10. Растворимость газов в жидкости: влияние давления, температуры и электролитов.

11. Химический потенциал компонента в жидком растворе. Активность. Коэффициент активности. Выбор стандартного состояния для растворителя и растворенного вещества.
 12. Активность растворителя в растворе. Ее определение по криоскопическим данным.
 13. Идеальная растворимость твердых тел в жидкостях. Уравнение Шредера. Криоскопия и эбулиоскопия.
 14. Термодинамика осмотического давления. Закон Вант-Гоффа.
 15. Растворение третьего вещества в двух несмешивающихся жидкостях. Закон распределения Нернста. Экстракция.
 16. Регулярные и атермальные растворы.
 17. Правило фаз Гиббса.
 18. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды.
 19. Диаграмма состояния серы. Монотропные и энантиотропные превращения.
 20. Плоская диаграмма двухкомпонентной системы при образовании эвтектики. Криогидратные смеси.
 21. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, образующей химическое соединение, плавящееся конгруентно.
 22. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, образующей химическое соединение, плавящееся инконгруентно.
 23. Физико-химический анализ. Учение о сингулярных точках.
 24. Твердые растворы. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в твердом состоянии.
 25. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (I и II типы).
 26. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Явление ликвации.
 27. Сплавы металлов. Интерметаллические соединения. Дальтониды и бертолиды.
 28. Трехкомпонентные системы. Треугольник состава Гиббса-Розебома.
 29. Объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы при образовании тройной эвтектики.
 30. Фазовое равновесие в трехкомпонентной системе вода-две соли с одноименным ионом.
- IV. Статистическая термодинамика.
1. Понятие фазы, фазовой траектории и фазового пространства. μ и Γ -фазовые пространства. Динамическая и вероятностная задачи при определении микросостояния системы.
 2. Микро- и макросостояние системы. Классический и квантовый подход при описании микросостояния системы.
 3. Квазиклассическое приближение при описании микросостояния системы. Нормированный фазовый объем и нормированная плотность вероятности.

4. Колебательная молекулярная сумма по состояниям для гармонического осциллятора и вклад колебательного движения в термодинамические функции.
 5. Статистическая молекулярная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Вращательные составляющие термодинамических функций двухатомного газа.
 6. Статистическая молекулярная сумма по электронным состояниям и её вклад в термодинамические функции.
 7. Статистическая молекулярная сумма по состояниям для поступательного движения молекулы и её вклад в термодинамические функции.
 8. Связь суммы по состояниям системы в целом с термодинамическими функциями.
 9. Квантовый подход при рассмотрении канонического ансамбля Гиббса. Статистическая сумма системы в целом и молекулярная сумма по состояниям.
 10. Поступательная сумма по состояниям для идеального газа. Функции распределения Максвелла и Максвелла-Больцмана и их использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.
 11. Классическая статистика идеального газа. Статистический интеграл системы в целом (N -частиц идеального газа) и для одной частицы. Связь между ними.
 12. Связь статистического интеграла и термодинамических функций.
 13. Каноническое распределение Гиббса. Плотность вероятности и статистический интеграл для канонического ансамбля Гиббса.
 14. Микроканоническое распределение Гиббса. Вероятность заданного макросостояния системы. Статистическое толкование энтропии.
 15. Постулаты статистической термодинамики: постулат эргодности, постулат равных априорных вероятностей, постулат о наиболее вероятном распределении систем ансамбля.
 16. Условия статистического равновесия. Теорема Лиувилля.
 17. Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Плотность вероятности $\rho(p, q)$ и вероятность $dW(p, q)$.
 18. Уравнения для химического потенциала и константа равновесия для идеальных газов, выраженные через молекулярную сумму по состояниям.
- V. Электрохимия.

1. Теория электролитической диссоциации, ее количественные характеристики. Причины устойчивости ионных систем
2. Энергия и теплота разрушения кристаллической решетки. Уравнение Борна. Ион-дипольные взаимодействия. Механизмы образования и причины устойчивости ионных систем
3. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Активность, коэффициент активности. Эмпирическое правило Льюиса-Рендала
4. Ион-ионные взаимодействия в растворах сильных электролитов. Модель Дебая-Гюккеля. Ионная атмосфера и ее количественные характеристики

5. Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля. Уравнения для среднего ионного коэффициента активности в I, II и III-ем приближениях
6. Неравновесные свойства растворов электролитов. Диффузия и миграция ионов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Скорость движения ионов. Электрическая подвижность и ионная электропроводность. Поток миграции. Вывод закона Кольрауша
7. Влияние концентрации на удельную и эквивалентную электропроводность для слабых и сильных электролитов. Эмпирическое уравнение Кольрауша. Уравнение Онзагера
8. Влияние различных факторов на подвижность ионов. Аномальная подвижность ионов гидроксония и гидроксида. Электропроводность неводных растворов. Явление ассоциации ионов
9. Числа переноса и методы их определения
10. Скачки потенциала на разных межфазных границах. Гальвани-потенциал. Электрохимический потенциал. Процессы, происходящие на границах металл-металл, раствор-раствор и металл-раствор
11. Условие перехода заряженной частицы через границу металл-раствор. Условие электрохимического равновесия. Формула Нернста для гальванипотенциала
12. Понятие электродного потенциала. Водородный электрод и его роль в электрохимии. Значение водородной шкалы потенциалов
13. Термодинамика гальванического элемента. Формула Нернста для ЭДС электрохимической цепи. Расчет константы равновесия и термодинамических функций. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его исследование
14. Классификация электродов. Формула Нернста для электродного потенциала
15. Измерение pH методом ЭДС. Хингидронный, водородный и стеклянный электроды
16. Определение коэффициентов активности методом ЭДС
17. Классификация электрохимических цепей. Обратимые и необратимые химические цепи. Элемент Вестона
18. Концентрационные цепи без переноса и с переносом. Причины возникновения диффузионного потенциала и способы его элиминирования
19. Сдвоенные химические цепи и их применение
20. Двойной электрический слой. Механизм его возникновения. Модельные представления о строении двойного электрического слоя
21. Основные уравнения диффузионной кинетики в условиях стационарной диффузии для неподвижного и вращающегося дискового электродов
22. Полярография. Качественный и количественный анализ электролита
23. Теория замедленного разряда-ионизации и ее современное обоснование. Анализ основного уравнения. Формула Тафеля
24. Анодная поляризация ионов. Явление пассивности. Анодная защита

25. Коррозия металлов. Химическая и электрохимическая коррозия. Термодинамика коррозионного процесса. Кинетические кривые. Понятие равновесного и стационарного потенциала
 26. Термодинамика Водородного и кислородного электродов. Диаграмма устойчивости воды и её значение
 27. Химические источники тока. Требования, предъявляемые к ХИТ. Первичные источники тока. Аккумуляторы и топливные элементы
- VI. Кинетика химических реакций.

1. Кинетический анализ простых необратимых реакций нулевого, 1-го, 2-го и 3-го порядков (случай равных концентраций)
2. Кинетический анализ обратимых реакций 1-го и 2-го порядков
3. Кинетический анализ простой необратимой реакции 2-го порядка: случай разных концентраций. Кинетический анализ параллельных реакций первого порядка
4. Последовательные реакции: кинетический анализ реакций типа: $A \xrightarrow{k^1} B \xrightarrow{k^2} C$
5. Метод стационарных и квазиравновесных концентраций
6. Методы определения порядка реакции
7. Общая характеристика цепных реакций. Стадии цепной реакции
8. Кинетика неразветвленных цепных реакций.
9. Разветвленные цепные реакции. Теория взрывов и воспламенений
10. Теория активных соударений
11. Теория столкновений для мономолекулярных реакций: теория Линдемана и Гиншельвуда-Линдемана
12. Теория активированного комплекса: расчет поверхности потенциальной энергии и истинной энергии активации химической реакции
13. Теория активированного комплекса: расчет скорости элементарных реакций по заданной энергии активации
14. Теория активированного комплекса: термодинамический аспект
15. Диффузионная стадия гетерогенного каталитического процесса.
16. Общие принципы катализа. Гомогенный катализ. Солевые эффекты.
17. Автокаталитические реакции
18. Гетерогенные каталитические реакции: общая характеристика стадий реакции. Энергия активации каталитического процесса
19. Стадия адсорбции в гетерогенном катализе
20. Кинетическая стадия гетерогенной каталитической реакции
21. Теории гетерогенного катализа: теории мультиплетов, теории активных ансамблей и электронная теория
22. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика ферментативных каталитических реакций.

Раздел 4. Электрохимия

Введение

Определение и основные разделы теоретической электрохимии; краткая история их возникновения. Понятие о химической и электрохимической реакции. Реализация электрохимических реакций в электролизерах и химических источниках тока. Прикладные вопросы электрохимии.

Раздел 1. Ионика

Тема 1.1. Слабые электролиты

Ионика. Представления Фарадея и Аррениуса о строении растворов электролитов. Основные положения и недостатки теории Аррениуса. Работы Кистяковского и Каблукова. Механизм образования растворов электролитов. Ион-дипольные взаимодействия и причины устойчивости ионных систем. Цикл Борна – Габер.

Тема 1.2. Сильные электролиты

Термодинамическое описание растворов электролитов. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов. Модельные представления Гхоша. Теория Дебая-Гюккеля; вывод уравнений для потенциала ионной атмосферы и коэффициента активности; сравнение теории с экспериментальными данными. Недостатки теории Дебая-Гюккеля.

Тема 1.3. Неравновесные свойства растворов электролитов

Причины направленного движения ионов в растворе. Явления миграции и диффузии. Удельная электропроводность. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для слабых и сильных электролитов. Молярная и эквивалентная электропроводность. Скорость движения иона в электрическом поле. Подвижность ионов. Связь эквивалентной электропроводности с подвижностью ионов. Закон Кольрауша. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для слабых и сильных электролитов. Эмпирический закон Кольрауша. Интерпретация явлений электропроводности с точки зрения теории Дебая-Гюккеля. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Уравнение Онзагера. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Влияние радиуса иона и вязкости электролита на эквивалентную электропроводность. Правило Писсаржевского-Вальдена. Аномальная подвижность ионов гидроксония и гидроксида. Влияние природы растворителя на эквивалентную электропроводность. Работы Саханова. Образование ионных ассоциатов. Работы Семенченко и Бьеррума. Числа переноса. Факторы, влияющие на числа переноса ионов. Методы определения чисел переноса. Метод Гитторфа. Использование систем с растворимым и нерастворимым анодом. Метод движущейся границы. Расчет истинных чисел переноса.

Раздел 2. Электродика

Тема 2.1. Равновесные свойства межфазных границ

Понятие электрод, электрохимическая цепь. Правила записи электрохимической цепи. Скачки потенциала на различных межфазных границах. Внешний, внутренний потенциалы. Гальвани – потенциал. Понятие электрохимического потенциала. Равновесие на границах металл – металл, металл – раствор и раствор – раствор. ЭДС как сумма Гальвани-потенциалов. Определение и выбор знака электродного потенциала. Водородная шкала

потенциалов. Таблицы электродных потенциалов. Значение водородной шкалы потенциалов.

Тема 2.2. Термодинамика гальванического элемента

Электрохимический аналог уравнения изотермы химической реакции. Расчет константы равновесия по электрохимическим данным. Уравнение Гиббса – Гельмгольца в электрохимии и его исследование.

Тема 2.3. Классификация электродов

Электроды I и II рода. Окислительно-восстановительные электроды простые и сложные. Правило Лютера. Газовые электроды. Формула Нернста для электродного потенциала. Потенциометрическое определение pH растворов. Хингидронный, водородный и стеклянный электроды. Области их применения.

Тема 2.4. Электрохимические цепи и их практическое применение.

Классификация электрохимических цепей. Физические цепи. Химические цепи обратимые и необратимые. Концентрационные цепи. Концентрационные цепи без переноса (газовые и амальгамные). Концентрационные цепи с переносом катионного и анионного типа. Определение чисел переноса методом ЭДС. Сдвоенные электрохимические цепи. Определение коэффициентов активности методом ЭДС.

Тема 2.5. Основы электрохимической кинетики.

Некоторые аспекты прикладной электрохимии

Плотность тока как характеристика скорости электродной реакции. Поляризация электрода. Поляризационная характеристика электрода. Равновесный потенциал. Ток обмена. Поляризуемый и неполяризуемый электроды. Различные случаи возникновения двойного электрического слоя на границе металл-раствор. Модельные представления о строении ионного двойного слоя.

Стадии электрохимического процесса; понятие лимитирующей стадии. Три основных уравнения диффузионной кинетики. Зависимость плотности тока от потенциала в условиях замедленной стационарной диффузии. Теория замедленного разряда и ее современное обоснование. Зависимость перенапряжения от плотности тока. Формула Тафеля. Прикладные вопросы электродики: коррозия металлов и методы защиты; гальванотехника, электросинтез органических и неорганических веществ; химические источники тока.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику.- М.: Высшая школа. 1983.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия.– М.: Химия, 2001.–624 с.
3. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия.-Л.: Химия. 1981.
4. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта.- М.: Наука. 1982.

Дополнительная литература:

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика.-М.: Химия. 1967.
2. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов.- М.: Мир. 1967.
3. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковой электрод.- М.: Наука. 1972.
4. Графов Б. И., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока.- М.: Наука. 1971.
5. Кравцов В.И. и др. Равновесие и кинетика. Электродные процессы комплексов металлов.
6. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия, Изд. 4-е, М., 1984г.

Вопросы

1. Теория электролитической диссоциации, ее количественные характеристики. Причины устойчивости ионных систем.
2. Энергия и теплота разрушения кристаллической решетки. Уравнение Борна. Ион-дипольные взаимодействия. Механизмы образования и причины устойчивости ионных систем.
3. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Активность, коэффициент активности. Эмпирическое правило Льюиса-Рендала.
4. Ион-ионные взаимодействия в растворах сильных электролитов. Модель Дебая-Гюккеля. Ионная атмосфера и ее количественные характеристики
5. Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля. Уравнения для среднего ионного коэффициента активности в I, II и III-ем приближениях.
6. Неравновесные свойства растворов электролитов. Диффузия и миграция ионов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Скорость движения ионов. Электрическая подвижность и ионная электропроводность. Поток миграции. Вывод закона Кольрауша.
7. Влияние концентрации на удельную и эквивалентную электропроводность для слабых и сильных электролитов. Эмпирическое уравнение Кольрауша. Уравнение Онзагера.
8. Влияние различных факторов на подвижность ионов. Аномальная подвижность ионов гидроксония и гидроксида. Электропроводность неводных растворов. Явление ассоциации ионов.
9. Числа переноса и методы их определения.
10. Скачки потенциала на разных межфазных границах. Гальвани-потенциал. Электрохимический потенциал. Процессы, происходящие на границах металл-металл, раствор-раствор и металл-раствор
11. Условие перехода заряженной частицы через границу металл-раствор. Условие электрохимического равновесия. Формула Нернста для Гальвани-потенциала.
12. Понятие электродного потенциала. Водородный электрод и его роль в электрохимии. Значение водородной шкалы потенциалов.

13. Термодинамика гальванического элемента. Формула Нернста для ЭДС электрохимической цепи. Расчет константы равновесия и термодинамических функций. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его исследование.
14. Классификация электродов. Формула Нернста для электродного потенциала.
15. Измерение рН методом ЭДС. Хингидронный, водородный и стеклянный электроды.
16. Определение коэффициентов активности методом ЭДС
17. Классификация электрохимических цепей. Обратимые и необратимые химические цепи. Элемент Вестона.
18. Концентрационные цепи без переноса и с переносом. Причины возникновения диффузионного потенциала и способы его элиминирования.
19. Сдвоенные химические цепи и их применение.
20. Двойной электрический слой. Механизм его возникновения. Модельные представления о строении двойного электрического слоя.
21. Основные уравнения диффузионной кинетики в условиях стационарной диффузии для неподвижного и вращающегося дискового электродов.
22. Полярография. Качественный и количественный анализ электролита.
23. Теория замедленного разряда-ионизации и ее современное обоснование. Анализ основного уравнения. Формула Тафеля.
24. Анодная поляризация ионов. Явление пассивности. Анодная защита.
25. Коррозия металлов. Химическая и электрохимическая коррозия. Термодинамика коррозионного процесса. Кинетические кривые. Понятие равновесного и стационарного потенциала.
26. Термодинамика водородного и кислородного электродов. Диаграмма устойчивости воды и её значение.
27. Химические источники тока. Требования, предъявляемые к ХИТ. Первичные источники тока. Аккумуляторы и топливные элементы.