



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»

УТВЕРЖДАЮ:


Директор Института химии
Федотова Ольга Васильевна
Институт « 21 » сентября 2017 г.


Рабочая программа вступительного испытания
по дисциплине «Химия»
для поступающих на направление подготовки научно-педагогических кадров
04.06.01 «Химические науки» в аспирантуре

Саратов – 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Института химии
Федотова Ольга Васильевна
« 21» сентября 2017 г.

Рабочая программа вступительного испытания
по дисциплине «Химия»
для поступающих на направление подготовки научно-педагогических кадров
04.06.01 «Химические науки» в аспирантуре

Саратов – 2017

Программа вступительных экзаменов в аспирантуру по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки».

Цель – проверка компетенций, необходимых для обучения в аспирантуре. Поступающий в аспирантуру должен знать основы аналитической, органической, физической химии и электрохимии. Владеть 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 номенклатура; - грамотно излагаются и используются основные химические законы и правила;

	<ul style="list-style-type: none"> - 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

Дисциплина «Органическая химия», ее место среди других химических дисциплин и связь с другими науками. Распространение органических соединений в природе.

Состав органических соединений, понятия о строении. Структурные формулы. Гомология. Изомерия. Основные принципы рациональной номенклатуры, заместительная номенклатура ИЮПАК.

Типы химических связей в органических соединениях и их физические характеристики: энергия, длина, полярность, поляризуемость.

Стереохимия и её основные понятия. Хиральность, условия для ее возникновения. Оптическая активность соединений с хиральными молекулами. Энантиомеры, рацематы, диастереомеры.

Способы изображения пространственного строения молекул: формулы Ньюмена, проекционные формулы Фишера и правила пользования ими, клинообразные проекции. Абсолютная и относительная конфигурация. Конформация, ее отличие от конфигурации. Конформеры.

Органические соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Принципы R,S-номенклатуры. Соединения с двумя асимметрическими атомами. Использование трео-, эритро-номенклатуры для отображения относительной конфигурации диастереомеров с двумя асимметрическими атомами. Понятие о мезо-формах. 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 и переходном состоянии. Энергетический профиль реакции и ее энергетический баланс. Кинетический и термодинамический контроль реакций. Пространственный аспект протекания органических реакций: диастереоселективные и энантиоселективные реакции.

Основы метода молекулярных орбиталей (МО) для молекул органических соединений с кратными связями. Молекулярные π -орбитали этилена, 1,3-бутадиена, высших полиенов, бензола, а также радикала, аниона и катиона аллильного типа, 2,4-пентадиенильного радикала. Использование принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) в органической химии.

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. Основные представления о технике эксперимента и методах приготовления проб в ИК-спектроскопии.

Функциональный анализ на основе характеристических частот: алканы – характеристичность колебаний связей С-Н, нехарактеристичность 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.

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

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

Явление магнитного экранирования ядер. Константа экранирования и химический сдвиг.

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

Шкала химических сдвигов Н в органических соединениях. Химические сдвиги атома углерода 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, их зависимость от строения молекул и окружения атомов. Характеристичность химических сдвигов, эмпирические правила их оценки, основанные на аддитивных схемах.

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

Константы косвенного спин-спинового взаимодействия (КССВ) ${}^nJ_{\text{HH}}$ строение молекул. Спектры ЯМР первого порядка. Спиновые системы АХ, АХ₂, АХ_n, АМХ. Простые правила мультиплетности. Спектры ЯМР с магнитно неэквивалентными ядрами АА¹ХХ¹ и АА¹ММ¹Х. 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 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$.

Двойной гомоядерный и гетероядерный резонанс. Эффекты тотального магнитного резонанса (спиновая развязка) в спектрах ЯМР- ^1H и ЯМР- $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$. 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 и кето-енольная таутомерия, межмолекулярный протонный обмен. Масс-спектрометрия и области ее применения. Типы масс-спектрометров, основные узлы прибора. Способы ионизации. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Разрешающая способность. Масс-спектрометрия высокого разрешения. Молекулярный ион и его фрагментация. Хромато-масс-спектрометрия.

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

2. АЛКАНЫ

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

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

Химические свойства алканов. Галогенирование алканов, механизм реакции. Регионаправленность галогенирования разветвленных алканов. Факторы, влияющие на селективность реакции. Относительная стабильность алкильных радикалов. Способы регистрации алкильных радикалов (ЭПР, ЯМР). Сульфохлорирование, сульфоокисление и нитрование алканов. Термический и каталитический крекинг. Поведение алканов в суперкислой

среде: образование иона метония, дейтерообмен, галогенирование.

3. АЛКЕНЫ

sp^2 -Гибридизация атома углерода, природа двойной углерод-углеродной связи. Геометрическая изомерия, цис-, транс- и Z-, E-номенклатура. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования.

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

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

Побочные реакции в процессе гидрирования C=C-связей: гидрогенолиз простых связей C-N, C-O, C-C1. Использование гидрогенолиза в органическом синтезе. 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 и 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 и его теоретическое обоснование. 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. Эпоксилирование алкенов перекислотами. Эпоксилирующие агенты: надуксусная, трифторнадуксусная, м-хлорнадбензойная кислоты, диоксираны. Понятие об энантиоселективном эпоксилировании трет-бутилгидропероксидом в присутствии титанового темплата (Шарплесс). Кислотный и основной катализ

гидролиза оксиранов. Каталитическое окисление этилена в ацетальдегид. Реакции гидроформилирования алкенов. Реакция метатезиса алкенов.

Озонолиз алкенов, механизм реакции. Окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Радикальные реакции алкенов. Присоединение бромистого водорода, сероводорода и тиолов по связи $C=C$. Аллильное галогенирование по Циглеру, механизм реакции. Карбены, методы генерирования карбенов и дигалокарбенов. Строение синглетных и триплетных карбенов. Особенности их присоединения 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. Строение 1,3-бутадиена, сопряжение двойных связей, молекулярные орбитали 1,3-бутадиена.

Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. 1,2- и 1,4-Присоединение электрофильных агентов к 1,3-диенам. МО-аллильной системы. Аллильный катион. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций электрофильного присоединения к 1,3-диенам. Особенности химических свойств 1,4-диенов и 1,5-диенов (перегруппировка Коупа).

Понятие о 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 [4+2]-циклоприсоединения, как метод создания шестичленного цикла. Диен и диенофил, их реакционная способность в зависимости от заместителей. 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.

Особенности пространственного строения алленов и кумуленов, их 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.

SN 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, зависимость смещения равновесия реакции от различных факторов. 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 -, S_N2 - и другие 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 : кинетика и стереохимия. Влияние строения радикала, уходящей группы исходного субстрата и природы растворителя на скорость реакции. Использование в органическом синтезе: получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и других классов органических соединений. Амбидентные анионы. 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 и 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 об ионных парах. Типы ионных пар и их роль в реакциях нуклеофильного замещения.

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. Шкала СН-кислотности углеводородов, методы её построения.

Строение литийорганических и 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 органическом синтезе. Получение литий-диалкилкупратов и 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 органическом 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. Спирты как слабые ОН-кислоты и 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, сравнительная характеристика с одноатомными спиртами. Свойства вициальных диолов. Дегидратация до диенов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Окислительное расщепление вициальных диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца).

Простые эфиры. Методы синтеза: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов, Синтез 1,4-диоксана и тетрагидрофурана из диолов. Кислотное расщепление простых эфиров. Образование 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. Факторы, определяющие направление элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. 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. Концепция ароматичности. Критерии ароматичности: квантовохимический (сравнение величин энергии делокализации на один p-электрон), термодинамический (теплоты гидрирования), структурный и магнитный. Аннулены ароматические и неароматические. 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 бензопроизводные. 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, его производных и нафталина по Бёрчу. Окисление алкилбензолов и конденсированных аренов до карбоновых кислот, альдегидов, кетонов. Свободнорадикальное галогенирование алкилбензолов.

11. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения.

Общие представления о механизме реакций ароматического электрофильного замещения, представление о σ - и π -комплексах, кинетический изотопный эффект.

Изотопный обмен водорода как простейшая реакция электрофильного замещения. Арениевые 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: агенты нитрования, механизм реакции. Нитрование бензола, замещенных бензолов, 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. Механизм реакции и природа электрофильного агента галогенирования. Галогенирование конденсированных аренов и бифенила. 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 и 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

Представления о механизмах 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, 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 аренов.

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 и имины, 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.

Енолят-ионы, методы их генерирования 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 (О- и С-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). Механизм и стереохимия реакции Виттига, область её применения в органическом синтезе. 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 по Лейкарту.

Восстановление альдегидов и кетонов комплексными гидридами

алюминия и бора: литийалюминийгидрид, борогидрид натрия, алкосиалномогидриды. Хемоселективность восстановления алкокси-гидридами алюминия. Понятие о супергидридах (гидриды бора) как стереоселективных восстановителей.

Окисление карбонильных соединений. Аутоокисление. Окисление кетонов перекислотами по Байеру-Виллигеру. Стереоселективность реакций.

Альдольная конденсация, её 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. Региоселективный синтез литиевых енолятов (применение пространственно затрудненных оснований) и их использование в направленной альдольной конденсации. Конденсация силиловых эфиров енолов с альдегидами и кетонами (Мукайма).

Конденсация альдегидов или 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, их строение (сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью). Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов, и др. 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, региоселективность процесса. Конденсация по Михаэлю, механизм, катализаторы, обратимость реакции. Доноры и акцепторы Михаэля. 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: 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 диазометаном (реакция Арндта-Эйстера).

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголей ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с диазометаном, алкоголиз нитрилов. Лактоны, 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.

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. Понятие о секстетных перегруппировках: перегруппировки Гофмана и Курциуса. Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Перекрёстная 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 на основе ацетоуксусного эфира и малонового эфиров: получение карбоновых кислот и кетонов. Ацилоиновая конденсация сложных эфиров. Применение триметилхлорсилана.

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.

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 малнового 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 (нейлон). 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. Фталид: получение, применение в синтезе первичных аминов и для создания защиты NH_2 - 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 $\text{C}=\text{C}$ (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 диметилвый 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 аминов: 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 алифатических и ароматических 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 OH-кислотами, кетонами и хлорангидридами карбоновых кислот. Реакция Арндта-Айстерта, перегруппировка диазокетонов (Вольф).

18 ФЕНОЛЫ

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

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

Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование, формилирование. Фталеины: фенолфталеин и флуоресцеин. Карбоксилирование щелочных солей фенолов по Кольбе (получение салициловой кислоты). Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману (салициловый альдегид). 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 гидросиламином, фотохимическое ацилирование. Хингидрон как пример комплекса 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, её 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 в реакциях 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 её объяснение. Пиррол как NH-кислота. Пиррол-калий и пиррол-магний галогениды.

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).

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

Источники информации с сети Интернет и локальные базы данных.

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 её механизм. Мономеры. Типы синтетического каучука.
 8. Реакции нуклеофильного замещения галогенопроизводных предельных углеводородов. Нуклеофильность и основность. Субстрат и реагент. Механизм: S_N1 и S_N2 .
 9. Теория химического строения органических соединений А. М. 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 её сила в зависимости от строения карбоновой кислоты. Функциональные производные одноосновных карбоновых кислот и их свойства.
 14. Реакция этерификации и её 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 трёх- и четырёхкоординированного 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 алициклического ряда. Виды изомерии (геометрическая, оптическая). Конформации. Теория напряжения Байера и современные представления об устойчивости алициклов. Особенности свойств алициклических углеводов в зависимости от размера цикла.
21. Ароматические соединения. Бензоидные и небензоидные системы. Правило Хюккеля. Особенности строения и свойств.
22. Теория ориентации в ряду ароматических соединений. Активирующий и дезактивирующие 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 молекулы. Реакции электрофильного замещения: условия и механизм. (Значение производных.)
26. 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 и растворителя.
30. Моносахариды, их стереохимия. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы.
31. Амины. Основность и нуклеофильность аминов в зависимости 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 лактона.
44. Пиридин, реакции S_E и S_N , механизм.

Раздел 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия: определение, функции, цель, задачи. Роль в современном обществе. Аналитическая химия как междисциплинарная наука. Методы и объекты аналитической химии. Аналитическая химия в прошлом и настоящем. Понятие о качественном химическом анализе. Качественные реакции ионов, их классификация и характеристика. Аналитические реагенты. Систематический и дробный ход анализа катионов и анионов. Виды количественного химического анализа. Способы выражения содержания компонентов в объектах анализа. Единицы СИ в анализе. Способы выражения концентрации. Аналитическая служба. Приборное обеспечение химического анализа. Методики анализа и требования к ним.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Основные стадии химического анализа. Выбор метода анализа и составление схем анализа. Абсолютные (безэталонные) и относительные методы анализа. Основные метрологические понятия и представления: измерение методы и средства измерений, метрологические требования к результатам измерений, основные принципы и способы обеспечения достоверности результатов измерений, погрешности. Аналитический сигнал и помехи. Объем информации в аналитическом сигнале. Способы определения содержания по данным аналитических измерений.

Основные характеристики метода 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, I- и F-распределения. Средняя дисперсия, стандартное отклонение. Проверка гипотезы нормальности, гипотезы однородности результатов измерений. Сравнение дисперсии и средних двух методов анализа. Регрессионный анализ. Использование метода наименьших квадратов для построения градуировочных графиков.

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.

Ионы. Сольватация, ионизация, диссоциация. Поведение электролитов и неэлектролитов в растворах. Теория Дебая — Хюккеля. Коэффициенты активности. Концентрационные константы. Описание сложных равновесий. Общая и равновесная концентрации. Условные константы. Графическое описание равновесий (распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы).

Скорость реакций в химическом анализе. Быстрые и медленные реакции. Элементарные стадии реакции. Скоростьюопределяющая стадия. Кинетические уравнения. Молекулярность и порядок реакций. 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. Управление реакциями и процессами в аналитической химии.

Кислотно-основные реакции. Современные представления о кислотах и основаниях. Теория Льюиса. Теория Бренстеда — Лоури. Равновесие в системе кислота — сопряженное основание и растворитель. Константы кислотности и основности. Кислотные и основные свойства растворителей. Константа автопротолиза. Влияние природы растворителя на силу кислоты и основания. Нивелирующий и дифференцирующий эффект растворителя.

Кислотно-основное равновесие в многокомпонентных системах. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисления рН растворов незаряженных и заряженных 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 металл-лиганд, по однородности лиганда и центрального иона (комплексообразователя): внутрисферные комплексы и ионные ассоциаты (внешнесферные комплексы и ионные пары), однороднолигандные и смешанолигандные, полиядерные (гетерополиядерные и гомополиядерные).

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.

Свойства комплексных соединений, имеющие аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска, летучесть.

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.

Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с неорганическими ионами. Функционально-аналитические группы. Влияние их природы, расположения, стереохимии молекул реагента на его взаимодействие с неорганическими ионами. Влияние общей структуры органических реагентов на их свойства, роль различных функциональных групп.

Теория аналогий взаимодействия ионов металлов с неорганическими реагентами типа H_2O , NH_3 и H_2S и кислород-, азот-, серосодержащими органическими реагентами. Основные типы соединений, образуемых с участием органических реагентов. Хелаты, внутрикомплексные соединения. Факторы, определяющие устойчивость хелатов: природа донорных атомов и структура реагента, размер цикла, число циклов, характер связи металл-лиганд.

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

Взаимодействие органических реагентов с органическими веществами: комплексы "гость-хозяин"; комплексы с переносом заряда; л-комплексы.

Органические реагенты для органического анализа.

Возможности использования комплексных соединений и органических реагентов в различных методах анализа.

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. Механизмы окислительно-восстановительных реакций.

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

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 и pH, температуры). Зависимость формы осадка от скорости образования первичных частиц 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 осадков. Гомогенное осаждение. Старение осадка (превращение метастабильной кристаллической модификации в более устойчивую форму; химическое старение в результате изменения состава осадка — дегидратации-гидратации, поликонденсации).

Причины загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение). Классификация различных видов соосаждения (адсорбция: окклюзия: внутренняя адсорбция, инклюзия, изоморфизм и др.). Положительное и отрицательное значение явления соосаждения в анализе. Особенности образования коллоидно-дисперсных систем. Использование коллоидных систем в химическом анализе.

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Задачи и выбор метода идентификации химических соединений. Идентификация атомов, ионов и веществ. Дробный и систематический анализ. Физические методы обнаружения и идентификации неорганических и органических веществ. Микрорентгенофлуоресцентный 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. Тест-методы обнаружения веществ. Примеры практического применения методов обнаружения.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Основные методы разделения и концентрирования, их роль в химическом анализе, выбор и оценка. 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. Фактор 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, изменение 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. Селективное растворение. Направленная кристаллизация. Химические транспортные реакции. Мембранные методы. Сорбция. Флотация. Термодиффузия.

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 осадите.TM. Погрешности в гравиметрическом анализе. Общая схема определений. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам. Изменения состава осадка при высушивании и прокаливании. 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; источники ошибок при их определении. 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 и 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 на характер кривых титрования. Кислотно-основное титрование в неводных средах. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований.

Примеры практического применения.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования: концентрация ионов водорода, комплексообразование, ионная сила. Способы определения конечной точки титрования; индикаторы. Погрешности титрования.

Методы окислительно-восстановительного титрования.
Перманганатометрия.

Иодометрия и иодиметрия. Система иод-иодид как окислитель или восстановитель.

Бихроматометрия.

Броматометрия, цериметрия, ванадатометрия, титанометрия, хромометрия. Первичные и вторичные стандарты. Индикаторы.

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.

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. Ионометрия. 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 ионометрии.

Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования; индикаторы. Использование реакций кислотно-основных, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Примеры практического применения.

КУЛОНОМЕТРИЯ

Теоретические основы. Закон Фарадея. Способы определения количества электричества. Прямая кулонометрия и 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.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Индикаторные электроды и 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.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектр электромагнитного излучения. Энергия фотонов, частота, волновое число, длина волны; связь между ними; термины, символы, единицы измерения. Составляющие внутренней энергии частиц и соответствующие им диапазоны электромагнитного излучения. Основные типы взаимодействия вещества с излучением: эмиссия (тепловая, люминесценция), поглощение,

рассеяние. Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих с излучением (атомные, молекулярные); характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные); диапазону электромагнитного излучения.

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

Спектры молекул; их особенности. Схемы электронных уровней молекулы. Электронные, колебательные и вращательные спектры молекул. Зависимость вида спектра от агрегатного состояния вещества.

Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента. Основные способы определения концентрации в спектроскопических методах.

Аппаратура. Способы монохроматизации лучистой энергии. Классификация спектральных приборов, их характеристики: дисперсия, разрешающая способность, светосила. Приемники излучения: фотоэмульсия, фотоэлементы, фотоумножители, полупроводниковые приемники. Инструментальные помехи. Шумы и отношение сигнал — шум.

МЕТОДЫ АТОМНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Атомно-эмиссионный метод. Принципиальная схема атомно-эмиссионного спектрометра. Источники атомизации и возбуждения (атомизаторы): электрические разряды (дуговые, искровые, пониженного давления), пламена, плазменные источники (плазмотроны, индуктивно связанная плазма), лазеры. Их основные характеристики: температура, состав атмосферы атомизатора, концентрация электронов.

Физические и химические процессы в атомизаторах. Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Особенности подготовки пробы и ее введения в атомизаторы различного типа. Качественный и количественный анализ атомно-эмиссионным методом. Метрологические характеристики и аналитические возможности.

Атомно-абсорбционный метод. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра. Атомизаторы (пламенные и непламенные). Источники излучения (лампы с полым катодом, источники сплошного спектра, лазеры), их характеристики.

Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Возможности, достоинства и недостатки метода, его сравнение с атомно-эмиссионным методом. Метрологические характеристики.

Примеры практического применения атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов.

МЕТОДЫ АТОМНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Рентгеновские спектры, их особенности. Способы генерации, монохроматизации и регистрации рентгеновского излучения. Виды рентгеновской спектроскопии: рентгеноэмиссионная, рентгено-абсорбционная, рентгенофлуоресцентная. Принцип рентгеноэмиссионной спектроскопии; рентгеноспектральный микроанализ (электронный зонд). Основы рентгенофлуоресцентной спектроскопии; особенности и значение метода (быстрый неразрушающий многоэлементный анализ): примеры использования.

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия).

Принципиальная схема прибора. Классификация аппаратуры с точки зрения способа монохроматизации (фотометры, спектрофотометры). Основные причины отклонения от основного закона светопоглощения (инструментальные и физико-химические).

Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром. Способы получения окрашенных соединений. Фотометрические аналитические реагенты, требования к ним. Способы определения концентрации веществ. Измерение высоких, низких оптических плотностей (дифференциальный метод). Анализ многокомпонентных систем. Спектрофотометрия как метод исследования реакций в растворах (комплексообразования, протолитических, агрегации), сопровождающихся изменением спектров поглощения. Метрологические характеристики и аналитические возможности. Примеры практического применения.

Методы колебательной спектроскопии. Колебательные спектры молекул. Их особенности. Классификация методов по способу получения колебательных спектров (ИК- и КР-спектроскопия). Принципиальная схема прибора. Основные типы источников излучения, детекторов.

Качественный (молекулярный, структурно-групповой) и количественный анализ методами ИК- и КР-спектроскопии. Метрологические характеристики и аналитические возможности методов, сравнение с методом спектрофотометрии. Примеры использования.

Молекулярная **люминесцентная** спектроскопия. Классификация видов люминесценции по источникам возбуждения (хемилюминесценция, биолюминесценция, электролюминесценция, фотолюминесценция и др.): механизму и длительности свечения. Флуоресценция и фосфоресценция. Схема Яблонского. Закон Стокса — Ломмеля, правило зеркальной симметрии Левшина. Принципиальная схема прибора.

Факторы, влияющие на интенсивность люминесценции. Тушение люминесценции. Спектральные и физико-химические помехи. Количественный анализ люминесцентным методом. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода, сравнение с методом спектрофотометрии. Преимущества люминесцентной спектроскопии при

идентификации и определении органических соединений. Примеры использования.

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

Масс-спектрометрия

Идентификация и определение органических веществ; элементный и изотопный анализ. Хромато-масс-спектрометрия.

Автоматизация анализа и использование ЭВМ аналитической химии

Использование ЭВМ в аналитической химии: сбор и первичная обработка результатов анализа; обработка многокомпонентных спектров и хроматограмм; установление корреляций аналитических свойств с пространственным электронным строением реагентов, интермедиатов, продуктов аналитических реакций. Управление аналитическими приборами, создание гибридных устройств анализатор-ЭВМ. Планирование и оптимизация эксперимента. Анализ многомерных данных. Введение в хемометрику.

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. Персональные компьютеры. 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. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Способы получения средней пробы твердых, жидких и газообразных веществ: устройства и приемы, используемые при этом: первичная обработка и хранение проб: дозирующие устройства.

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 воды (поверхностные, подземные). атмосферные осадки, 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.

Производственный анализ. Анализ технологических растворов, сточных вод.

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.

Основная литература

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. / под ред. А.А. Ищенко. М. : Изд. центр "Академия", 2010. Т. 1. 351 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. / под ред. А.А. Ищенко. М. : Изд. центр "Академия", 2010. Т. 2. 411 с.
3. Чернова, Р.К., Доронин, С.Ю., Русанова, Т.Ю. Краткий курс лекций по аналитической химии. Модуль 1. Аналитическая химия. Химический анализ. Метрология химического анализа. Учебное пособие для студентов направления подготовки «Химия». Электронный ресурс. Саратов, 2017. 72 с. elibrary.sgu.ru/uch_lit/1931.pdf

Дополнительная литература

1. Аналитическая химия в вопросах и задачах / Р. К. Чернова, Е. Г. Кулапина; ФГБОУ ВПО "Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского". - Саратов: Издательский центр "Наука", 2013. 171 с.
2. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство Другов Ю.С., Родин А.А., БИНОМ.Лаборатория знаний, 2015.

Вопросы

1. Аналитическая химия: определение, функции, цель, задачи. Аналитическая химия как междисциплинарная наука.
2. Аналитическая химия в прошлом и настоящем. Методы и объекты аналитической химии.
3. Понятие о качественном химическом анализе. Качественные реакции ионов, их классификация и характеристика
4. Аналитические реагенты. Систематический и дробный ход анализа катионов и анионов.
5. Виды количественного химического анализа.
6. Способы выражения содержания компонентов в объектах анализа. Единицы СИ в анализе. Способы выражения концентрации.

7. Аналитическая служба. Приборное обеспечение химического анализа.
8. Методики анализа и требования к ним.
9. Значащие цифры и правила округления.
10. Погрешности анализа.
11. Промахи в серии результатов измерений и способы их выявления (Q-критерий).
12. Статистическая обработка результатов измерений (оценка случайной погрешности).
13. Сравнение результатов двух серий измерений (F- и t-критерии).
14. Понятие точности химического анализа. Правильность и прецизионность. Способы проверки правильности результатов анализа.
15. Обратимые и необратимые реакции. Закон действия масс. Идеальные и реальные системы. Поправки на неидеальность. Теория Дебая-Хюккеля.
16. Способы выражения констант равновесия. Связь между ними.
17. Равновесие в системе раствор - осадок.
18. Осадки и их свойства. Кристаллические и аморфные осадки. Условия получения кристаллических и аморфных осадков.
19. Факторы, влияющие на растворимость осадков.
20. Причины загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение).
21. Классификация различных видов соосаждения. Положительное и отрицательное значение явления соосаждения в анализе.
22. Основные методы разделения и концентрирования, их роль в химическом анализе.
23. Константа распределения. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Коэффициент разделения. Коэффициент концентрирования.
32. Определение хроматографии. Классификация методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, по механизму разделения, по технике выполнения.
33. Способы получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный). Основные параметры хроматограммы.
34. Основное уравнение хроматографии. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория.
35. Газовая хроматография. Схема газового хроматографа. Колонки.
36. Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография. Сорбенты и носители, требования к ним. Механизм разделения.
37. Газо-жидкостная хроматография.
38. Детекторы в газовой хроматографии, их чувствительность и селективность.
39. Жидкостная хроматография. Схема жидкостного хроматографа. Насосы, колонки. Виды жидкостной хроматографии.
40. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).
41. Основные типы детекторов в жидкостной хроматографии, их чувствительность и селективность.

42. Подвижные фазы в ВЭЖХ и принципы их выбора.
43. Ионообменная хроматография. Ион-парная и лигандообменная хроматография.
44. Тонкослойная хроматография.
45. Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки метода. Важнейшие органические и неорганические осадители.
46. Общая схема гравиметрического определения. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам. Погрешности в гравиметрическом анализе.
58. Титриметрические методы анализа: общая характеристика.
59. Способы приготовления титрованных растворов
60. Классификация титриметрических методов анализа (по типу реакции,
61. по способу титрования).
62. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Кривые титрования, их типы.
63. Кислотно-основное титрование. Кислотно-основные индикаторы, критерии их выбора. Кривые титрования. Ошибки в кислотно-основном титровании.
64. Комплексометрия. Металлохромные индикаторы, принцип их действия. Критерии выбора.
65. Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия. Иодометрия. Бихроматометрия. Редокс-индикаторы, принцип их выбора.
66. Вычисления в титриметрии. Способы выражения концентрации, используемые в титриметрии.
67. Классификация электрохимических методов анализа.
68. Электродный потенциал (равновесный, нормальный, формальный). Прямая потенциометрия.
69. Классификация электродов в потенциометрии (обратимые и необратимые, электронообменные и ионообменные, индикаторные и электроды сравнения).
70. Характеристика индикаторных электродов I, II, III рода в потенциометрии. Характеристика электродов сравнения, применяемых в потенциометрии (каломельные, хлоридсеребряные).
71. Ионселективные электроды с твердыми (гомогенными и гетерогенными) мембранами. Электродная функция ионселективного электрода. Коэффициент потенциометрической селективности.
72. Принцип функционирования и области применения стеклянного индикаторного электрода.
73. Ионселективные электроды с жидкостными мембранами. Пленочные электроды с пластифицированными мембранами. Принцип действия.
74. Метрологические характеристики и области применения ионселективных электродов. Потенциометрическое титрование.
75. Поляризация электродов (электрохимическая, концентрационная, кинетическая).

76. Стадии электрохимического процесса на поляризованном электроде.
77. Перенапряжение выделения водорода на ртутном и платиновом электродах. Значение в анализе.
78. Взаимное расположение поляризационных кривых выделения металла и водорода. Значение в анализе и промышленности.
79. Общая характеристика электрогравиметрического метода анализа. Закон Фарадея. Потенциостатический и гальваностатический варианты. Основные и побочные процессы, протекающие на электродах.
80. Электролиз с ртутным катодом. Внутренний электролиз.
81. Кулонометрический метод анализа.
82. Особенности кулонометрического титрования.
83. Вольт-амперометрический метод анализа (классический вариант). Вольт-амперная кривая, ее характеристики.
84. Особенности ртутного капельного и платинового индикаторных микроэлектродов в вольт-амперометрии. Метрологические характеристики метода. Применение в анализе.
85. Амперометрическое титрование.
86. Современные варианты вольтамперометрии (переменноточковая, инверсионная, пленочная и др.)
87. Спектр электромагнитного излучения.
88. Основные типы взаимодействия вещества с излучением.
89. Классификация спектроскопических методов.
90. Спектры атомов. Основные и возбужденные состояния атомов. Законы испускания и поглощения.
91. Спектры молекул; их особенности. Схемы электронных уровней молекулы.
92. Основные законы поглощения электромагнитного излучения (Бугера-Ламберта-Бера) и излучения (Ломакина-Шейбе). Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого соединения.
93. Атомно-эмиссионный анализ. Основы метода. Источники атомизации и возбуждения. Физические и химические процессы в источниках атомизации и возбуждения.
94. Метод эмиссионной спектрометрии пламени.
95. Атомно-абсорбционный метод. Атомизаторы и источники излучения.
96. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия).
97. Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Отклонения от закона, их причины. Инструментальные погрешности; оптимальный интервал измеряемых значений оптической плотности.
98. Способы определения концентрации веществ. Измерение высоких, низких оптических плотностей (дифференциальный метод).
99. Молекулярная люминесцентная спектроскопия. Общая классификация молекулярной люминесценции. Схема Яблонского. Флуоресценция и фосфоресценция.

100. Использование ЭВМ в аналитической химии.

Основная литература

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. / под ред. А. А. Ищенко. - Москва : Изд. центр "Академия", 2010.
2. Чернова, Р.К., Доронин, С.Ю., Русанова, Т.Ю. Краткий курс лекций по аналитической химии. Модуль 1. Аналитическая химия. Химический анализ. Метрология химического анализа. Учебное пособие для студентов направления подготовки «Химия». Электронный ресурс. Саратов, 2017. 72 с. elibrary.sgu.ru/uch_lit/1931.pdf

Дополнительная литература

1. Аналитическая химия в вопросах и задачах / Р. К. Чернова, Е. Г. Кулапина ; ФГБОУ ВПО "Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского". - Саратов: Издательский центр "Наука", 2013. 171 с.
2. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство Другов Ю.С., Родин А.А., БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

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 Кирхгоффа.

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 фазах. 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. 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 4.1. 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 – Габера.

Тема 4.2. 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 4.3. 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 5. Электродинамика

Тема 5.1. 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 5.2. Термодинамика гальванического элемента

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

Тема 5.3. 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 5.4. 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 5.5. 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 6. Формальная кинетика

Тема 6.1. 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 6.2. 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 6.3. 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 6.4. 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 7. Теории молекулярной кинетики

Тема 7.1. Теория соударений в химической кинетике

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

Тема 7.2. 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 8. Катализ

Тема 8.1. Гомогенный катализ

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

Тема 8.2. 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. Полтораки 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. 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
- V. 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. Кришталек 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.