

ПРОГРАММА
вступительного экзамена в аспирантуру по направлению
04.06.01 Химические науки

Программа предназначена для подготовки к сдаче вступительного экзамена в аспирантуру по направлению 04.06.01 Химические науки. Она составлена в предположении, что экзаменуемый должен иметь достаточно широкое представление по общим вопросам химии, физической и аналитической химии, химии элементов.

Общая и неорганическая химия

Строение атома Строение атомного ядра, понятия о нуклонах, кварках и ядерных силах. Планетарная модель атома Резерфорда. Квантование энергии, уравнение Планка. Волновые свойства микрочастиц, уравнение Де-Бройля. Принцип неопределенности. Волновая функция, орбиталь. Волновое уравнение Шредингера. Квантовые числа, электронные уровни, подуровни и орбитали. Емкость и порядок заполнения электронных подуровней в атоме. Принцип Паули. Правила Гунда и Клечковского. Полярные диаграммы атомных орбиталей.

Периодический закон Д.И.Менделеева, его современная формулировка. Способы изображения периодической системы (с длинными и короткими периодами). Периоды и группы. s-, p-, d-, f-элементы. Краткая характеристика элемента по его электронной конфигурации и положению в периодической системе. Электронные аналоги. Периодичность в изменении химических свойств элементов и их соединений. Изменение по периодам и группам потенциала ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности, атомных и ионных радиусов.

Химическая связь, электронная структура молекул. Химическая связь, ее основные типы: ионная, ковалентная, металлическая, водородная.

Метод валентных связей. Насыщенность химической связи и валентность элементов. Полярность связи. Длина и энергия связи. Гибридизация орбиталей, условия получения устойчивого гибридного состояния. Направленность химической связи. Влияние неподеленной электронной пары центрального атома на валентные углы. Образование молекул с кратными связями (C_2H_4 , C_2H_2). Модель локализованных электронных пар.

Метод молекулярных орбиталей, основные положения МО ЛКАО. Связывающие и разрыхляющие орбитали. Образование, устойчивость и магнитные свойства гомоядерных молекул и молекулярных ионов (O_2^- , O_2^{2-} и т.п.) первого и второго периодов. Порядок связи. Принцип изоэлектронности. Гетероядерные двухатомные молекулы элементов I-II периодов таблицы Д.И.Менделеева. Несвязывающие МО. Особенности связывающих и разрыхляющих МО в гетероядерных молекулах. Образование линейных трехатомных молекул, молекул NH_3 и CH_4 с позиций метода МО. Сравнительная характеристика методов валентных связей и молекулярных орбиталей. Понятия об электронно-дефицитных и орбитально-дефицитных (гипервалентных) связях. Межмолекулярное взаимодействие.

Твердое состояние Кристаллы. Основные системы кристаллов. Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ. Химическая связь в кристаллах. Энергия кристаллической решетки. Основные структуры неорганических веществ (островные, цепные, слоистые и координационные). Зонная теория кристаллов. Полупроводники. Твердые растворы. Связь в кристаллических металлах. Ионные, молекулярные и атомные кристаллы. Представления о плотнейших упаковках шаров и координационном числе атома или иона. Аморфное состояние.

Комплексные соединения Основные понятия химии комплексных соединений - комплексообразователь, лиганд, внутренняя и внешняя сферы комплекса, координационное число центрального атома, дентатность лиганда. Типы комплексных соединений (катионные, нейтральные и анионные; моноядерные и полиядерные; гомоядерные и гетероядерные). Номенклатура и изомерия комплексных соединений. Диссоциация комплексных соединений в растворах. Общие и ступенчатые константы устойчивости комплексов, константы

нестойкости. Специфика равновесий в растворах. Исследуемая система. Уравнения материального баланса исследуемой системы, основные принципы их составления (на примерах). Представленность формы в материальном балансе и ее представленность в системе. Химическая форма и среда. Различные уровни детализации состава растворов и представления химических равновесий. Уравнения химической реакции (процесса) и уравнение химического равновесия. Набор линейно независимых уравнений химических равновесий (базис).

Основные типы химических равновесий в растворах. Константа равновесия - химический инвариант. Активность и коэффициент активности. Константы выраженные через активности. Концентрационные константы. Ионная сила раствора. Принцип постоянной ионной силы. Среднеионный коэффициент активности иона и методы его определения. Константы кислотной диссоциации и протонирования, соотношения между ними. Ступенчатые и полные (общие) константы устойчивости комплексов (stability constants), взаимосвязь между ними. Метод условных констант в практике расчетов химических равновесий, его применение в аналитической химии и химии комплексных соединений. Равновесия в водных растворах. Аква-, гидроксо- и оксокомплексы и генетическая связь между ними. Реакции комплексных соединений в растворах, транс-влияние и цис-эффект. Инертные и лабильные комплексы. Концепция жестких и мягких кислот и оснований. Стереохимически нежесткие и флуктуирующие комплексы. Бионеорганическая химия.

Химическая связь в комплексных соединениях Теории координационной связи. Метод валентных связей. Теория кристаллического поля, расщепление d-орбиталей в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном полях. Спектрохимический ряд лигандов, окраска комплексов. Энергия стабилизации кристаллическим полем, высокоспиновые и низкоспиновые комплексы. Октаэдрические комплексы с позиции метода МО.

Химия элементов и их соединений

Водород и его важнейшие соединения. Уникальное положение водорода в периодической системе. Изотопы водорода. Атомарный и молекулярный водород. Физические и химические свойства водорода. Гидриды и водородные соединения элементов. Получение водорода. Комплексные соединения с участием водорода. Вода. Пероксид водорода.

Элементы I группы ПС. Особенности химии лития. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения лития. Соединения лития с другими неметаллами. Соли лития. Металлохимия. Характеристика элементов IA-группы. Природные соединения и получение щелочных металлов, их физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с другими неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот. Металлохимия. Характеристика элементов IB-группы. Природные соединения и получение металлов. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот. Металлохимия.

Элементы II группы ПС. Особенности бериллия. Природные соединения и получение, физические и химические свойства бериллия. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислород содержащих кислот и комплексные соединения. Металлохимия бериллия. Особенности химии магния. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Двойные соли. Шениты. Комплексы. Соединения с неметаллами. Металлохимия магния. Характеристика элементов подгруппы кальция. Характеристические соединения. Соли кислородосодержащих кислот и комплексы. Металлохимия. Характеристика элементов II B-группы. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот и комплексные соединения.

Элементы III группы ПС. Особенности химии бора. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства бора. Характеристические соединения.

Борные кислоты. Бура. Соединения с другими неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот и комплексные соединения. Соединения низших степеней окисления. Металлохимия. Характеристика элементов подгруппы скандия и РЗЭ. Природные соединения и получение металлов. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соли кислородосодержащих кислот и комплексные соединения. Металлохимия.

Элементы IV группы ПС. Общая характеристика элементов IV группы. Особенности химии углерода. Углерод в природе. Физические и химические свойства углерода. Характеристические соединения. Оксиды углерода. Угольная и тиоугольная кислоты. Надугольные кислоты. Карбаминовая кислота. Мочевина. Соединения с другими неметаллами. Сероуглерод Циан. Циановодород и синильная кислота. Галогеноцианиды. Цианамид. Циановая кислота и ее изомерные формы. Родановодород. Родан. Особенности химии кремния. Природные соединения и получение кремния. Физические и химические свойства кремния. Характеристические соединения. Оксиды кремния. Кремниевые кислоты. Силаны. Галогениды кремния. Кремнефтористоводородная кислота. Соединения с другими неметаллами. Нитрид кремния. Простые и сложные силикаты. Алумосиликаты. Стекло. Ситаллы. Металлохимия кремния. Характеристика элементов IVA-группы. Природные соединения и получение германия, олова и свинца. Физические и химические свойства. Характеристические соединения и соединения с неметаллами. Соли кислородсодержащих кислот. Комплексные соединения. Общая характеристика элементов подгруппы титана. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот. Комплексные соединения. Металлохимия элементов подгруппы титана.

Элементы V группы ПС. Характеристика элементов V группы. Особенности химии азота. Азот в природе и его получение. Физические и химические свойства азота. Водородные соединения азота. Кислородные соединения азота. Соединения с другими неметаллами. Соединения с металлами. Особенности химии фосфора. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Оксиды фосфора. Фосфорсодержащие кислоты и их соли. Соединения фосфора с неметаллами. Соединения с металлами. Характеристика элементов VA-группы. Природные соединения и получение. Простые вещества, физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с другими неметаллами. Соли кислородосодержащих кислот. Комплексные соединения. Металлохимия. Характеристика элементов подгруппы ванадия. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с другими неметаллами. Ванадилы. Соли кислородосодержащих кислот и комплексные соединения. Металлохимия элементов V B-группы.

Элементы VI группы ПС. Общая характеристика элементов VI группы. Особая роль кислорода в химии. Кислород в природе и его получение. Озон. Физические и химические свойства кислорода. Оксиды металлов. Оксиды неметаллов. Пероксиды, супероксиды и озониды. Особенности химии серы. Природные соединения и получение. Физические и химические свойства серы. Характеристические соединения. Оксиды. Кислоты, содержащие серу, и их соли. Соединения серы с другими неметаллами. Сульфиды и полисульфиды металлов. Полисульфаны. Характеристика элементов VI A-группы. Природные соединения и получение селена и теллура. Простые вещества, физические и химические свойства. Характеристические соединения и соли селен- и теллурсодержащих кислот. Соединения с другими неметаллами. Комплексные соединения. Соединения с металлами. Характеристика элементов подгруппы хрома. Природные соединения и получение металлов. Физические и химические свойства. Характеристические соединения: оксиды и гидроксиды. Соединения с другими неметаллами. Соли кислородсодержащих кислот и комплексные соединения. Кластеры молибдена и вольфрама. Металлохимия.

Элементы VII группы ПС. Общая характеристика элементов VII группы. Особенности фтора. Эффект обратного экранирования. Природные соединения и получение фтора. Фторид водорода и фториды металлов. Соединения фтора с неметаллами. Особенности

химии хлора. Природные соединения и получение хлора. Физические и химические свойства. Гидролитическое диспропорционирование. Характеристические соединения и соли хлорсодержащих кислот. Характеристика элементов подгруппы марганца. Природные соединения и получение металлов. Физические и химические свойства. Характеристические соединения с неметаллами. Соли кислородсодержащих кислот и комплексные соединения. Металлохимия. Элементы VIII группы ПС. Характеристика элементов VIII группы.

Элементы VIIIA группы. Особенности гелия и неона. Инертные и благородные газы в природе. Физические свойства благородных газов. Клатраты. Валентно-химические соединения благородных газов. Роль химии благородных газов в развитии периодической системы Д.И. Менделеева. Характеристика элементов триады железа. Природные соединения и получение железа, кобальта и никеля. Простые вещества. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Карбонилы элементов триады железа. Металлохимия. Черная металлургия. Чугуны и стали. Характеристика платиноидов. Природные соединения, получение и аффинаж платиновых металлов. Простые вещества. Физические и химические свойства. Характеристические соединения. Соединения с неметаллами. Соли кислородсодержащих кислот и комплексные соединения. Роль и значение платиноидов в становлении и развитии химии комплексных соединений. Металлохимия.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Гринвуд Н.Н., Эрншо А. Химия элементов, Том 1, 2008.
2. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Том 2. 2008. 3
. Неорганическая химия / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физикохимические основы неорганической химии М.: Академия, 2004, 240 с.
4. Неорганическая химия / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов М.: Академия, 2004, 368 с.
5. Неорганическая химия: / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.3, книга 1: Химия переходных элементов М.: Академия, 2007, 352 с.
6. Неорганическая химия: / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.3, книга 2: Химия переходных элементов М.: Академия, 2007, 400 с.
7. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487с.
8. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2004. Т.1. 679с.
9. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2004. Т.2. 485с.
10. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. М.: Академия, 2007. 352 с.

Дополнительная литература

1. Лен Жан-Мари. Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука, СО, 1998. 333 с.
2. Кукушкин Ю.Н., Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1991. 455 с.
3. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983. 414 с.
4. Князев Д.А., Смартыгин С.Н. Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1990.
5. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979.
6. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974.
7. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.

Физическая химия

Химическая термодинамика.

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура,

интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Виральные уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Калорические коэффициенты. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы. Термодинамические потенциалы идеального и реального газов. Летучесть. Критическое состояние. Зависимость давления от температуры при фазовых переходах. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Энергия Гиббса химической реакции. Влияние температуры на термодинамические потенциалы.

Химическое равновесие. Условие химического равновесия. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Равновесный выход продуктов химической реакции. Влияние давления на положение равновесия. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Третье начало термодинамики. Расчет константы равновесия реакции при заданной температуре. Метод Шварцмана-Темкина.

Термодинамика растворов. Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания и кипения растворов. Криоскопия. Эбулиоскопия Осмотические явления. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы. Законы растворимости. Уравнение Шредера.

Фазовое равновесие. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Условие фазового равновесия. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Причины адсорбции. Виды адсорбции. Динамический характер адсорбционного равновесия. Изотермы адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Химическая кинетика и катализ

Основной постулат химической кинетики. Порядок и молекулярность реакции. Кинетика односторонних реакций первого, второго и третьего порядков. Размерность константы скорости. Методы определения порядка реакции. Кинетика сложных реакций (обратных, параллельных, последовательных). Механизм сложных химических процессов. Метод стационарных концентраций. Реакция в потоке. Основы расчета кинетики реакций в

открытой системе. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса, его термодинамический вывод. Физический смысл энергии активации и ее определение по экспериментальным данным. Понятие о неизотермических реакциях. Основные соотношения молекулярно-кинетической теории. Средняя скорость молекул, общее число двойных столкновений в газе. Теория бинарных соударений. Число активных соударений. Расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Применение ТБС к мономолекулярным реакциям. Механизм активации. Теория активного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Свойства активного комплекса. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса. Би- и мономолекулярные реакции в теории активированного комплекса. Термодинамический аспект ТАК. Свободная энергия активации. 4 Толкование стерического множителя. Применение теории столкновений к реакциям в растворах. ТАК о реакциях в растворах. Влияние силы раствора на скорость реакции, солевые эффекты. Фотохимические реакции. Диссоциация молекул под действием света. Основные законы фотохимии. Квантовый выход. Некоторые кинетические уравнения. Цепные реакции. Простые и разветвленные цепи. Теория взрывов и воспламенений. Вероятностный расчет скорости цепной реакции. Гетерогенные реакции. Закономерности диффузии. Скорость массопереноса и скорость химического процесса в гетерогенных системах. Равнодоступная поверхность в гетерогенных реакциях. Основные представления о реакциях в твердых телах. Связь предполагаемых механизмов с выводом кинетических уравнений.

Роль катализа в химической технологии. Общие принципы катализа (неизменность положения равновесия, участие катализатора в химической реакции, снижение энергии активации, избирательность действия). Классификация каталитических процессов. Гомогенный катализ, его механизм и кинетика. Кислотно-основной катализ. Автокатализ. Гетерогенный катализ. Роль адсорбции в гетерогенно-каталитических реакциях, вывод и анализ простых кинетических уравнений. Представление об активных центрах. Роль неоднородности поверхности в катализе. Теории гетерогенного катализа. Теория мультиплетов. Теория ансамблей. Электронная теория катализа.

Основы электрохимии. Степень окисления, окисление и восстановление. Типы окислительно-восстановительных реакций. Важнейшие окислители и восстановители, окислители-восстановители. Методы подбора стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях - электронный и ионно-электронный баланс. Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз "металл - раствор соли металла". Электроды: металлические, газовые и окислительно-восстановительные. Уравнение Нернста. Работа гальванического элемента, элемент Даниэля-Якоби и концентрационные элементы. Водородный электрод и стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов, последовательность разрядки ионов на электродах. Типы коррозии металлов. Механизм электрохимической коррозии. Способы борьбы с коррозией, катодная и анодная защита.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. школа, 2006. – 528 с.
2. Эткинс, П. Физическая химия. Ч. 1. Равновесная термодинамика / П. Эткинс, Дж. де Паула. – М.: Мир, 2007. – 496 с.
3. Буданов, В.В. Химическая термодинамика / В.В. Буданов, А.И. Максимов. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007 – 312 с.
4. Морачевский, А.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Г. Морачевский, Е.Г. Фирсова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2015. — 101 с.

5. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа : Учебное пособие для студ. хим. фак. ун-тов, обуч. по специальности 011000 "Химия" и направлению 510500 "Химия" / В.М. Байрамов ; Под ред. В.В. Лунина .— М. : Academia, 2003 .— 251 с
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. — М.: Химия, 2006.- 672с.

Дополнительная

1. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика / И.Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. — Долгопрудный : Интеллект, 2010. — 504 с.
2. Гленсдорф П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И.Р. Пригожин. —М.: УРСС, 2003. — 273 с.
- 3.. Бажин Н.М. Термодинамика для химиков / Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. —М.: Химия, 2002. — 406 с
4. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности / В.И. Ролдугин. — М. : ЦУП Интеллект, 2008. — 568 с.
5. Электрохимия = Electrochimie / Ф. Миомандр [и др.] ; пер. с фр. В.Н. Грасевича под ред. Ю.Д. Гамбурга, В.А. Сафонова .— М. : Техносфера, 2008 .— 359 с
6. Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур : Учебник / И.Пригожин, Д.Кондепуди; Пер. с англ. Ю.А.Данилова, В.В.Белого под ред. Е.П.Агеева .— М. : Мир, 2002 .— 461 с.
7. Физическая химия : В 2 кн. / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова. Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика .— 2001.— 511 с.

Аналитическая химия

Виды химического анализа: качественный и количественный изотопный, элементный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый; макро-, микро-, ультрамикрoанализ; локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный (полевой).

Равновесные и неравновесные процессы. Роль термодинамического и кинетического аспектов химических реакций и процессов в химическом анализе. Общая схема равновесий в растворах (сольватация, ионизация, диссоциация, ионная и молекулярная ассоциация, полимеризация, поликонденсация частиц). Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, степень образования (молярная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов. Буферные системы.

Кислотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий в растворах и расплавах кислот и оснований. Свойства растворителей; их классификация. Константы кислотности и основности. Буферные растворы. Расчет рН растворов сильных и слабых кислот и оснований, амфолитов, смесей кислот или оснований, буферных смесей.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе: внутри-и внешнесферные, моно-и полиядерные, однородно-и смешаннолигандные, хелаты. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Использование кинетической устойчивости комплексов в химическом анализе. Примеры использования комплексов.

Окислительно-восстановительное равновесие. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы, их связь. Методы измерения потенциалов. Направление и константы равновесия окислительно-восстановительных реакций. Управление реакциями с помощью изменения концентраций реагирующих веществ, рН, конкурирующих реакций с окисленной и восстановленной формами. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции. Примеры аналитического использования.

Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость-твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Влияние температуры, ионной силы, конкурирующих реакций, природы растворителя, размеров частиц осадка, модификации осадка на растворимость. Использование этих факторов для оптимизации условий полного осаждения и растворения осадков, совместного осаждения и разделения ионов, образующих осадки, превращения одних малорастворимых соединений в другие.

Кинетика образования осадков. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Зависимость структуры осадка от его индивидуальных свойств и условий осаждения. Коллоидные системы. Загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение). Виды и механизмы соосаждения; его положительная и отрицательная роль в химическом анализе. Условия получения чистых осадков.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Хелатный эффект. Факторы, определяющие свойства хелатов. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов. Примеры применения органических реагентов в химическом анализе.

Основные характеристики химических методов анализа. Области применения. Достоинства и недостатки.

Гравиметрические методы. Методы осаждения и отгонки. Прямые и косвенные гравиметрические методы. Требования, предъявляемые к осаждаемой и гравиметрической формам. Выбор условий осаждения. Этапы определения. Важнейшие неорганические и органические осадители. Погрешности гравиметрического определения. Термогравиметрический анализ.

Титриметрические методы. Сущность и классификация методов. Выражение концентраций растворов в титриметрии. Расчет молярной массы эквивалента в разных методах титрования. Стандартные растворы. Первичные и вторичные стандартные растворы. Способы титрования. Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование в водных и неводных средах. Первичные стандартные растворы. Кривые титрования для одно- и многоосновных систем. Индикаторы. Индикаторные погрешности.

Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Индикаторные погрешности. Краткая характеристика различных методов.

Комплексометрическое титрование. Сущность метода. Использование аминокислотных кислот (комплексометрия). Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Индикаторные погрешности. Практическое использование.

Осадительное титрование. Сущность. Кривые титрования. Методы установления конечной точки титрования. Индикаторы.

Электрохимические методы. Электрохимическая цепь и электрохимическая реакция. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Неравновесные явления в растворах электролитов. Поляризационная кривая. Классификация методов.

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Процессы, протекающие в растворе и на поверхности электрода. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Обратимые и необратимые электрохимические системы. Ионметрия. Мембранное равновесие и мембранный потенциал. Типы ионоселективных электродов и их характеристики. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами. Кривые титрования. Зависимость

формы кривой и скачка потенциалов от различных факторов. Титрование в водных и неводных средах. Способы обнаружения конечной точки титрования.

Кулонометрия. Теоретические основы кулонометрического метода анализа и его классификация. Условия проведения кулонометрических измерений. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества. Определение электроактивных и электронеактивных компонентов. Способы электрогенерирования кулонометрических титрантов.

Физические методы анализа. Природа электромагнитного излучения. Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем. Основные характеристики излучения (частота, длина волны, волновое число). Вероятности энергетических переходов. Правило отбора, разрешенные и запрещенные переходы. Взаимосвязь основных характеристик спектральных линий с природой и количеством определяемого вещества (качественный и количественный спектральный анализ).

Методы атомной оптической спектроскопии. Атомные спектры эмиссии, поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Самопоглощение, ионизация. Аналитические линии. Зависимость аналитического сигнала от концентрации.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах. Характеристики пламен и их выбор. Физико-химические процессы в пламени. Индуктивно связанная плазма. Регистрация спектра. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам. Физические и химические помехи. Внутренний стандарт. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов. Примеры использования.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения (лампы с полым катодом, с высокочастотным разрядом). Пламенная атомизация. Электротермическая атомизация; типы электротермических атомизаторов. Помехи: химические и физические. Чувствительность и избирательность. Примеры использования.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия. Принцип метода. Способы возбуждения атомов (УФ излучение, лазер). Взаимное влияние элементов и устранение этих влияний. Практическое применение.

Методы молекулярной оптической спектроскопии. Молекулярные спектры поглощения, испускания. Основные законы светопоглощения и испускания. Рассеяние света. Поляризация и оптическая активность. Способы измерения аналитического сигнала.

Спектрофотометрия. Способы определения концентрации веществ. Производная и дифференциальная спектрофотометрия, возможности анализа многокомпонентных систем. Спектроскопия отражения. Метрологические характеристики, достоинства и ограничения методов. Практическое применение.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные характеристики люминесценции (спектры поглощения и возбуждения люминесценции, времена жизни возбужденных состояний, квантовый и энергетический выход люминесценции).

Закономерности молекулярной люминесценции (закон Стокса-Ломмеля, правило Левшина, закон Вавилова). Тушение люминесценции. Качественный и количественный анализ. Метрологические характеристики. Области применения.

ИК-и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Колебательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Методические особенности эксперимента. Особенности анализа проб в различном агрегатном состоянии. Метод Фурье-спектрометрии.

Другие методы. Нефелометрия и турбидиметрия. Фотоакустическая спектроскопия. Поляриметрия. Принципы методов и области применения.

Газовая хроматография. Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография. Сущность метода. Изотермы адсорбции. Требования к газам-носителям и адсорбентам.

Примеры используемых адсорбентов. Химическое и адсорбционное модифицирование поверхности адсорбента. Влияние температуры на удерживание и разделение. Газовая хроматография с программированным подъемом температуры. Детекторы. Примеры применения.

Газо-жидкостная хроматография. Принцип метода. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения. Примеры использования.

Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография. Сущность метода. Применение для идентификации веществ, для анализа сложных смесей, объектов окружающей среды.

Жидкостная хроматография. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к неподвижной и подвижной фазам. Влияние природы и состава элюента на эффективность разделения. Разновидности метода в зависимости от полярности неподвижной фазы: нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Выбор условий разделения. Детекторы. Применение для анализа сложных смесей.

Ионообменная хроматография. Неорганические и органические ионообменники и их свойства. Комплексообразующие ионообменники. Кинетика и селективность ионного обмена. Влияние природы и состава элюента на селективность разделения веществ. Примеры применения.

Ионная хроматография. Особенности метода. Двухколоночный и одноколоночный варианты метода. Сорбенты. Детекторы. Области использования.

Ион-парная хроматография. Принцип метода. Роль неподвижной фазы и вводимого в элюент противоиона. Области применения.

Аффинная хроматография. Специфика метода, применяемые адсорбенты. Условия проведения процесса разделения. Области применения.

Эксклюзионная хроматография. Особенности механизма удерживания молекул. Характеристики сорбентов и подвижных фаз. Возможности и примеры применения. Гель-хроматография. Области применения.

Плоскостная хроматография. Сущность метода и области применения.

Сорбционные методы. Классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса, геометрическим признакам неподвижной фазы. Количественное описание сорбционных процессов. Сорбенты.

Экстракция как процесс и метод, ее значение в аналитической практике. Сущность метода. Закон распределения. Основные количественные характеристики. Способы осуществления экстракции. Требования к экстрагентам и растворителям. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Основные направления использования экстракции в аналитической химии. Сочетание экстракции с методами определения.

Анализ геологических объектов (силикатов, карбонатов, фосфатов, железных и полиметаллических руд). Анализ черных, цветных, редких, благородных металлов и их сплавов -продуктов металлургической промышленности. Определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов в материалах атомной промышленности. Анализ неорганических веществ (минеральных удобрений, неорганических веществ высокой чистоты). Анализ органических веществ (природных и синтетических; элементоорганических, полимеров, белков, жиров, углеводов продуктов нефтепереработки,; пестицидов). Элементный, молекулярный и функциональный анализ органических веществ.

Химические и физические методы функционального анализа. Молекулярный анализ органических объектов.

Анализ биологических и медицинских объектов. Санитарно-гигиенический контроль. Клинический анализ. Анализ пищевых продуктов. Определение основных компонентов и примесей. Анализ объектов окружающей среды (воды, воздуха, почвы, донных отложений,

флоры). Основные источники загрязнений и основные загрязнители; методы их определения. Определение суммарных показателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

Анализ специальных объектов: токсичные и радиоактивные, взрывчатые и легковоспламеняющиеся вещества, газы, космические и археологические объекты.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учебное пособие для студентов вузов по фармацевтическим и химическим специальностям. Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2011 561с.

2. Основы аналитической химии. Учебник для вузов. В 2 т./ Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Академия, 2010. Т. 1. 384 с.; Т. 2. 408 с.

3. Л.Н. Москвин, О.В. Родинков. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Учебное пособие. М.: Интеллект, 2011. 353 с.

4. Прикладной химический анализ. Практическое руководство/ Под ред. Т.Н. Шеховцовой, О.А. Шпигуна, М.В. Попика. М.: Изд-во МГУ, 2010. 456 с.

4. Проблемы аналитической химии. Т. 13. Внелабораторный химический анализ/ Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Наука, 2010. 564 с.

5. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Учебное пособие/ Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2002. 412 с.

6. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов/ Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 463 с.

Дополнительная

1. Аналитическая химия. Учебник для вузов. В 3 т. Под ред. Л.Н. Москвина. М.: Издательский центр «Академия», Т. 1. Методы идентификации и определения веществ. 2008. 576 с.; Т.2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа. 2008. 304 с.; Т. 3. Химический анализ. 2010. 368 с.

2. М. Отто. Современные методы аналитической химии. Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера, 2008. 544 с.

3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 т. Ред. Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмер. Пер. с англ. под ред. Ю.А. Золотова. М.: Мир, 2004. Т. 1. 608 с.; Т. 2. 728 с.

4. Ю. Беккер. Спектроскопия. Пер. с нем. под ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. М.: Техносфера, 2009. 528 с.

5. Электроаналитические методы. Теория и практика. Ред. Ф. Шольц. Пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 326 с.

6. З. Марченко, М. Бальцежак. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. Пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.

7. Ю.А. Золотов, В.И. Вершинин. История и методология аналитической химии. Учебное пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 464 с.

Программу составили:

д-р хим. наук, профессор Н.Н. Головнев

д-р хим. наук, профессор С.В. Качин

д-р хим. наук, профессор В.М. Денисов

Директор ИЦМиМ СФУ В.Н. Баранов