

Министерство образования и науки Российской Федерации
САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Программа
вступительного испытания в магистратуру на направление подготовки
04.04.01 «Химия»

Пояснительная записка

Вступительное испытание «Химия» направлено на выявление степени готовности абитуриентов к освоению магистерской программы «Химия синтетических и природных веществ» направления подготовки 04.04.01 «Химия». В ходе вступительного испытания оцениваются обобщенные знания и умения по дисциплинам направления 04.04.01 «Химия»; выявляется степень сформированности компетенций, значимых для успешного обучения в магистратуре по соответствующему направлению.

Вступительное испытание проводится в форме собеседования.

Содержание программы

Погрешности химического анализа. Классификация по способу выражения (абсолютные и относительные) и по характеру происхождения (систематические и случайные). Статистическая обработка результатов анализа как способ оценки величины случайной погрешности (запись конечного результата анализа). Способы проверки правильности анализа (метод стандартных образцов; сравнение с результатом анализа, полученным по стандартной методике; способ «введено-найдено» или метод стандартных добавок и др.). Типы равновесных систем, применяемых в аналитической химии. Количественные характеристики равновесий (термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия). Современные представления о кислотно-основных равновесиях в водных и неводных растворах. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури. Теория Льюиса. Комплексные соединения в анализе. Комплексометрия. Окислительно-восстановительные системы в анализе. Электродный потенциал. Влияние различных факторов (концентрации, ионной силы, рН, процессов комплексообразования, образования труднорастворимых соединений) на значение окислительно-восстановительного потенциала. Электрохимические методы анализа. Классификация и краткая характеристика. Спектроскопические методы анализа. Классификация и краткая характеристика. Методы разделения и концентрирования. Классификация и краткая характеристика. Хроматография как метод разделения и определения веществ. Современные проблемы аналитической химии.

Типовые реакции электрофильного замещения в ядре бензола, их механизмы и кинетика. Ориентация; роль электронных и пространственных эффектов. Механизмы S_N1 и S_N2 , смешанный ион-парный механизм. Зависимость соотношения этих механизмов от структуры, полярности и природы растворителя. Оценка силы и направления мезомерных эффектов М-заместителей. Характер влияния различных типов заместителей на распределение электронной плотности в бензольном ядре. Строение радикалов. Пути стабилизации. Методы изучения радикалов (ЭПР). Карбокатионы: алкильные, бензильные, енильные, аренильные, ароматические, с гетероатомами у карбониевого центра, винильные. Механизмы их

стабилизации. «Неклассические» карбокатионы. Строение карбанионов и механизмы их стабилизации. Термодинамическая и кинетическая СН-кислот. Общий обзор реакционной способности пятичленных гетероциклов. Концепция π -избыточности. Общий обзор реакционной способности ароматических шестичленных гетероциклов. Концепция π -дефицитности. 1,5-Дикетоны. β -Циклокетоны – синтоны биологически активных гетероциклических систем. Соли пирилия, тио(селено)пирилия, пиридиния. Современные данные о строении. Сравнительная характеристика химических свойств. Диазины. Методы синтеза и химические свойства. Связь строения и сравнительной реакционной способности в ряду 5-ти и 6-тичленных ароматических гетероциклов.

Классификация и номенклатура органических соединений. Основные положения теории строения органических соединений. Классификация реагентов и реакций. Углеводороды. Алканы, алкены, алкины, алкадиены. Строение и типы химических реакций. Теория ароматического состояния. Электронные представления. Электронные и пространственные эффекты. Виды изомерии (структурная, геометрическая, оптическая). Конформации. Динамическая изомерия (таутомерия). Стереохимия. Основные классы органических соединений и их реакции. Гомо-, полифункциональные соединения. Механизмы органических реакций. Гомолитические, гетероциклические, перициклические реакции. Нуклеофильное и электрофильное замещение. Органические кислоты и основания. Зависимость кислотных и основных свойств от строения. Принцип ЖМКО. Гетероциклические соединения. Классификация. Строение и свойства в зависимости от природы гетероатомов. Значение.

Ионика. Теория электролитической диссоциации, ее количественные характеристики. Причины устойчивости ионных систем. Энергия и теплота разрушения кристаллической решетки. Уравнение Борна. Ион-дипольные взаимодействия. Механизмы образования и причины устойчивости ионных систем. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Активность, коэффициент активности. Эмпирическое правило Льюиса-Рендала. Ион-ионные взаимодействия в растворах сильных электролитов. Модель Дебая-Гюккеля. Ионная атмосфера и ее количественные характеристики. Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля. Уравнения для среднего ионного коэффициента активности в I, II и III-ем приближениях. 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. Влияние концентрации на удельную и эквивалентную электропроводность для слабых и сильных электролитов. Эмпирическое уравнение Кольрауша. Уравнение Онзагера. Числа переноса и методы их определения.

Электродика. Скачки потенциала на разных межфазных границах. Гальвани-потенциал. Электрохимический потенциал. Процессы, происходящие на границах металл-металл, раствор-раствор и металл-раствор. Условие перехода заряженной частицы через границу металл-раствор. Условие

электрохимического равновесия. Формула Нернста для Гальвани-потенциала. Понятие электродного потенциала. Классификация электродов. Формула Нернста для электродного потенциала. Термодинамика гальванического элемента. Формула Нернста для ЭДС электрохимической цепи. Расчет константы равновесия и термодинамических функций. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его исследование. Классификация электрохимических цепей. Обратимые и необратимые химические цепи. Концентрационные цепи без переноса и с переносом. Причины возникновения диффузионного потенциала и способы его элиминирования. Сдвоенные химические цепи и их применение. Двойной электрический слой. Механизм его возникновения. Модельные представления о строении двойного электрического слоя. Основные уравнения диффузионной кинетики в условиях стационарной диффузии для плоского и сферического электродов. Полярография. Качественный и количественный анализ растворов электролита. Теория замедленного разряда-ионизации и ее современное обоснование. Анализ основного уравнения. Формула Тафеля. Анодная поляризация ионов. Явление пассивности. Анодная защита. Коррозия металлов. Химическая и электрохимическая коррозия. Термодинамика коррозионного процесса. Понятие равновесного и стационарного потенциала. Термодинамика водородного и кислородного электродов. Диаграмма устойчивости воды и её значение. Химические источники тока. Требования, предъявляемые к ХИТ. Первичные источники тока. Аккумуляторы и топливные элементы.

Основные понятия и законы термодинамики Термодинамическая система: изолированная, закрытая, открытая. Уравнения состояния системы. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний. Первый закон термодинамики. Его формулировки и значение. Условие протекания процессов в системе. Нулевое начало термодинамики. Теплота и работа – как формы передачи энергии. Равновесные и неравновесные процессы. Понятие максимальной работы. Закон Гесса и его значение. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Закон Кирхгофа. Второй закон термодинамики. Его формулировки и значение. Аналитическое выражение второго закона термодинамики. Физический смысл энтропии. Статистическое толкование энтропии. Условие превращения теплоты в работу. Цикл Карно. Третий закон термодинамики. Постулат Планка. Абсолютная энтропия. Принцип недостижимости абсолютного нуля температуры. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Его физический смысл и значение. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

Термодинамика химического равновесия. Закон действия масс. Константа равновесия. Уравнение изотермы химической реакции. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары химической реакции. Уравнение изохоры химической реакции. Влияние давления на химическое равновесие. Уравнение Планка-Ван-Лаара.

Растворы и гетерогенные равновесия. Фундаментальные уравнения Гиббса. Химический потенциал. Парциальные молярные величины. Уравнение

Гиббса-Дюгема. Равновесие жидкости с паром. Идеальные растворы. Закон Рауля. Закон Генри. Законы Коновалова. Растворимость газов в жидкости: влияние давления, температуры и электролитов. Химический потенциал компонента в жидком растворе. Активность. Коэффициент активности. Термодинамика осмотического давления. Закон Вант-Гоффа. Растворение третьего вещества в двух несмешивающихся жидкостях. Закон распределения Нернста. Экстракция. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды. Диаграмма состояния серы. Монотропные и энантиотропные превращения. Плоские диаграммы различных двухкомпонентных систем. Трехкомпонентные системы. Треугольник состава Гиббса-Розебома. Объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы при образовании тройной эвтектики. Фазовое равновесие в трехкомпонентной системе вода-две соли с одноименным ионом.

Элементы статистической термодинамики. Микро- и макросостояние системы. Классический и квантовый подход при описании микросостояния системы. Колебательная молекулярная сумма по состояниям для гармонического осциллятора и вклад колебательного движения в термодинамические функции. Статистическая молекулярная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Вращательные составляющие термодинамических функций двухатомного газа. Статистическая молекулярная сумма по электронным состояниям и её вклад в термодинамические функции. Статистическая молекулярная сумма по состояниям для поступательного движения молекулы и её вклад в термодинамические функции. Связь суммы по состояниям системы в целом с термодинамическими функциями. Уравнения для химического потенциала и константа равновесия для идеальных газов, выраженные через молекулярную сумму по состояниям.

Электрохимия. Теория электролитической диссоциации, ее количественные характеристики. Причины устойчивости ионных систем. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов. Активность, коэффициент активности. Эмпирическое правило Льюиса-Рендала. Ион-ионные взаимодействия в растворах сильных электролитов. Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля. Уравнения для среднего ионного коэффициента активности в I, II и III-ем приближениях. Неравновесные свойства растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Электрическая подвижность и ионная электропроводность. Закон Кольрауша. Влияние концентрации на удельную и эквивалентную электропроводность для слабых и сильных электролитов. Эмпирическое уравнение Кольрауша. Уравнение Онзагера. Числа переноса и методы их определения. Скачки потенциала на разных межфазных границах. Гальвани-потенциал. Электрохимический потенциал. Процессы, происходящие на границах металл-металл, раствор-раствор и металл-раствор. Понятие электродного потенциала. Формула Нернста для электродного потенциала. Водородный электрод и его роль в электрохимии. Значение водородной шкалы потенциалов. Термодинамика гальванического элемента. Расчет константы равновесия и термодинамических функций. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его исследование. Классификация

электрохимических цепей. Обратимые и необратимые химические цепи. Концентрационные цепи без переноса и с переносом. Причины возникновения диффузионного потенциала и способы его элиминирования. Двойной электрический слой. Механизм его возникновения. Модельные представления о строении двойного электрического слоя. Основные уравнения диффузионной кинетики в условиях стационарной диффузии к плоскому и сферическому электродам. Теория замедленного разряда-ионизации и ее современное обоснование. Анализ основного уравнения. Формула Тафеля.

Кинетика химических реакций и катализ. Кинетический анализ простых необратимых реакций нулевого, 1-го, 2-го и 3-го порядков. Кинетический анализ обратимых реакций 1-го и 2-го порядков. Кинетический анализ простой необратимой реакции 2-го порядка: случай разных концентраций. Кинетический анализ параллельных реакций первого порядка. Последовательные реакции: кинетический анализ реакций типа: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Метод стационарных и квазиравновесных концентраций. Методы определения порядка реакции. Молекулярная кинетика. Теория активных соударений. Теория столкновений для мономолекулярных реакций: теория Линдемана и Гиншельвуда-Линдемана. Теория активированного комплекса: истинная энергия активации химической реакции. Теория активированного комплекса: термодинамический аспект. Общие принципы катализа. Гетерогенные каталитические реакции: общая характеристика стадий реакции. Энергия активации каталитического процесса. Теории гетерогенного катализа: теории мультиплетов, теории активных ансамблей и электронная теория. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика ферментативных каталитических реакций.

Программа утверждена на заседании Центральной приемной комиссии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского 20 февраля 2016 г. (протокол № 1).

Ответственный секретарь
Центральной приемной комиссии СГУ



С.С. Хмелев