

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Программа вступительных испытаний
подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре
по направлению**

04.06.01 Химические науки

Направленность «Неорганическая химия»

Направленность «Аналитическая химия»

Направленность «Органическая химия»

Направленность «Физическая химия»

Направленность «Высокомолекулярные соединения»

Направленность «Химия высоких энергий»

Направленность «Коллоидная химия»

Направленность «Кинетика и катализ»

Москва 2019

Программа вступительных испытаний подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре предназначена для лиц, желающих поступить в аспирантуру ФГБОУ ВПО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» по направлению подготовки 04.00.00 – «Химия» (04.06.01 «Химические науки»). Направленности: "Неорганическая химия", "Аналитическая химия", "Органическая химия", "Физическая химия", "Высокомолекулярные соединения", "Химия высоких энергий", "Коллоидная химия" и 02.00.15 "Кинетика и катализ".

Программа разработана в соответствии с Порядком организации и осуществления образовательной деятельности по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), утвержденным приказом Министерства образования и науки РФ от 19 ноября 2013 г. № 1259.

Программа рекомендуется для подготовки к вступительным испытаниям выпускников классических университетов, технологических и технических вузов, а также институтов Российской академии наук, ведущих образовательную деятельность, в основных образовательных программах подготовки которых содержатся дисциплины (модули), рабочие программы которых аналогичны по наименованию и основному содержанию рабочим программам перечисленных ниже учебных дисциплин, преподаваемых в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Содержание программы базируется на следующих учебных дисциплинах, преподаваемых в РХТУ им. Д.И. Менделеева: "Общая и неорганическая химия" ("Неорганическая химия"), "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа", "Органическая химия", "Физическая химия", "Коллоидная химия", "Общая химическая технология" ("Химическая технология"), "Химия высокомолекулярных соединений" ("Высокомолекулярные соединения"), "Радиационная химия", "Кинетика радиационно-химических процессов", "Радиационная химия полимеров и радиационное материаловедение" и других учебных дисциплинах подготовки бакалавров, специалистов и магистров, указанных в программах вступительных испытаний по направленностям: "Неорганическая химия", "Аналитическая химия", "Органическая химия", "Физическая химия", "Высокомолекулярные соединения", "Химия высоких энергий", "Коллоидная химия" и "Кинетика и катализ".

Настоящая программа состоит из двух частей – программы по направлению и программ по направленностям, включенным в направление 04.00.00 «Химия». Программа включает перечень вопросов к вступительным испытаниям по направлению и по каждой направленности, а также перечень рекомендуемой основной и дополнительной литературы по направлению и всем направленностям.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Часть I. Программа по направлению 04.06.01 «Химия»

1. Строение вещества и периодический закон Д.И. Менделеева

Основные представления о строении атома. Квантовые числа и формы электронных орбиталей s-, p-, d-электронов. Распределение электронов по атомным орбиталям. Принцип Паули. Правило Хунда.

Современная формулировка периодического закона, структура Периодической системы химических элементов. Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности. Перспективы открытия новых элементов. Периодичность изменения свойств простых веществ, оксидов и гидроксидов.

Природа химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химической связи. Ковалентная связь. Теория Льюиса, формулы Льюиса. Гибридизация орбиталей при образовании ковалентной связи. Принцип отталкивания электронных пар валентной оболочки и форма молекул. Направленность и насыщенность ковалентной связи. Ионная связь и ее характеристики. Причина ненаправленности и ненасыщенности ионной связи. Водородная связь, ее природа. Влияние водородной связи на свойства веществ.

Основные понятия координационной теории. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Природа химической связи в комплексных соединениях.

2. Основные закономерности протекания химических процессов

Основные понятия химической термодинамики. Термодинамическая система, термодинамические параметры и функции состояния системы. Внутренняя энергия и энтальпия. Стандартное состояние и стандартные энтальпии образования веществ. Энтальпия химических реакций. Закон Гесса.

Обратимые и необратимые процессы. Энтропия и ее физический смысл, уравнение Больцмана. Стандартная энтропия и стандартная энтропия образования веществ. Зависимость энтропии от параметров состояния. Энергия Гиббса и направление химических процессов. Критерии самопроизвольного протекания химических реакций. Энтальпийный и энтропийный факторы процесса.

Химическое равновесие и его основные признаки. Константа химического равновесия и ее связь с энергией Гиббса. Равновесие в гомогенных и в гетерогенных системах. Смещение химического равновесия.

Скорость химической реакции, ее зависимости от природы веществ, их концентрации и температуры. Константа скорости и ее зависимость от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции. Влияние катализатора на скорость реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Понятие о цепных реакциях.

3. Растворы. Равновесия в растворах электролитов

Современные представления о природе растворов. Особенности жидких растворов. Порядок в жидкостях, структура воды и водных растворов.

Теория электролитической диссоциации. Ионное произведение воды и его зависимость от температуры. Водородный показатель (pH), шкала pH.

Сильные и слабые электролиты. Зависимость степени электролитической диссоциации от концентрации, температуры и природы растворителя. Константа диссоциации и ее связь с энергией Гиббса. Закон разбавления Оствальда. pH растворов сильных и слабых кислот и оснований. Буферные растворы. Равновесие в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов. Произведение растворимости. Гидролиз солей. Обратимый и необратимый гидролиз. Степень и константа гидролиза. Способы усиления и подавления гидролиза.

Диссоциация комплексных соединений в растворах. Устойчивость комплексов в растворах и основные факторы, ее определяющие. Константа нестойкости и константа устойчивости комплексов.

Литература

Основная литература

1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 2007. -592 с.
2. Попков В.А., Пузаков С.А. Общая химия. Учебник. М.: ГЭОТАР-Медиа. 2009.

Дополнительная литература

1. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Либерком. 2013. -584 с.
2. Росин И.В., Томина И.В. Общая и неорганическая химия. М.: Юрайт. 2012. -1338 с.

Часть II. Программы по направленностям

1. Направленность «Неорганическая химия»

1. Периодический закон Д.И. Менделеева

Современная формулировка Периодического закона. Закон Мозли. Периодичность в изменении электронной конфигурации атомов. Полные и неполные электронные аналоги. Периоды и группы. Коротко- и длиннопериодный варианты Периодической таблицы. Периодичность в изменении величин радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности атомов. Периодичность в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений.

2. Основы химической термодинамики

Задачи химической термодинамики. Понятия: система, параметры состояния, термодинамическое равновесие, обратимые и необратимые процессы. Важнейшие признаки химических превращений. Первый закон термодинамики, зависимость тепловых эффектов реакции от температуры. Второй закон термодинамики. Взаимосвязь между изменением свободной энергии Гиббса и Гельмгольца, тепловым эффектом и изменением энтропии реакций. Химический потенциал. Направление протекания химических процессов. Химическое равновесие, условие его сдвига. Закон действующих масс. Расчет константы равновесия из стандартных термодинамических величин.

3. Химическая связь

Характеристики химической связи: энергия, длина, полярность, кратность. Ковалентная связь. Природа связи в металлах и кластерах. Связь в соединениях включения. Донорно-акцепторная связь (координационная, дативная, семиполярная) – формы ковалентной связи. Полярная связь. Ионная связь. Цикл Борна – Габера. Энергия кристаллической решетки. Константа Маделунга. Водородная связь, ее природа. Химические и физические свойства веществ с

ковалентной и ионной связью. Сигма-, пи-, дельта-связывание. Типы гибридизации атомных орбиталей. Основные понятия о методе молекулярных орбиталей (МО). Метод МО ЛКАО. Двухцентровые двух электронные молекулярные орбитали. Понятие о трехцентровых двух- и четырех электронных МО. Понятие об электронодефицитных связях. Современная трактовка понятий "валентность", "степень окисления", "эффективный заряд атома в молекуле". Представление о теории кристаллического поля (ТКП). Расщепление d- и f- орбиталей в октаэдрических и тетраэдрических полях. Спектрохимический ряд. Теория Яна – Теллера. Химическая связь в комплексных (координационных) соединениях. Основные понятия о комплексных соединениях. Типы комплексных соединений (катионные, анионные, нейтральные комплексы, хелаты, комплексоны).

4. Строение атома

Развитие представлений о строении атома. Волновая природа электрона. Волновая функция. Уравнение Шредингера. Понятие о квантовых числах. Радиальная и орбитальная составляющие волновой функции: s-, p-, d-, f-орбитали. Атомные орбитали и их энергии. Порядок заполнения электронами атомных орбиталей. Принцип Паули. Термы атомов. Правила Хунда. Водородоподобный атом. Понятия: орбитальный радиус и энергия ионизации атома, сродство к электрону и электроотрицательность.

5. Конденсированное состояние вещества

Молекулярные кристаллы. Силы Ван-дер-Ваальса. Ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие. Влияние водородной связи на свойства веществ с молекулярной структурой. Кристаллические вещества с ковалентным типом связи (описание в рамках МО ЛКАО), понятие о зонной теории твердого тела. Металлы, полупроводники, диэлектрики. Образование ионных кристаллов как результат ненаправленности и не насыщенности ионного взаимодействия. Ионный радиус. Энергия кристаллической решетки.

6. Растворы и электролиты

Раствор как фаза переменного состава в бинарной и более сложной системах. Растворы жидкие, твердые, газообразные. Растворы идеальные и реальные. Давление насыщенного пара бинарных растворов. Гидратация, кристаллогидраты. Криогидраты. Коллоидные растворы. Электрофорез, диализ. Реакции нейтрализации и сольволиза в различных растворителях. Современные взгляды на природу кислот и оснований. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Концентрация водородных ионов и водородный показатель. Сокращенные ионные уравнения реакций. Произведение растворимости. Гидролиз. Сильные и слабые электролиты. Электропроводность растворов: удельная, эквивалентная. Зависимость электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации и температуры. Закон разбавления Оствальда. Основные понятия теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Обратимые электроды. Водородный электрод. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Ряд напряжений. Особенности электрохимических реакций. Уравнение Нернста. Коррозия как электрохимический процесс.

7. Металлы и неметаллы

Положение элементов - металлов и неметаллов - в Периодической системе. Типы химической связи, кратные связи, гомо- и гетероатомные цепи. Основные типы

кристаллических структур простых веществ. Основные типы фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Закономерности в строении и свойствах важнейших бинарных соединений: гидриды, оксиды, гидроксиды, оксокислоты, нитриды.

8. Общая характеристика неметаллов

Физические и химические свойства неметаллов в свободном состоянии. Основные типы химических соединений неметаллов с другими неметаллами и с металлами (тип связи, степень окисления, строение молекул и кристаллов, реакционная способность). Бинарные и более сложные формы соединений. Неорганические полимеры. Распространенность неметаллов, формы нахождения их в природе. Выделение неметаллов в свободном состоянии (лабораторные и промышленные методы). Общая характеристика элементов подгруппы серы, подгруппы галогенов, благородных газов. Характеристика важнейших неметаллов - водорода, кислорода, азота, фосфора, углерода, кремния, бора.

10. Общая характеристика металлов.

Особенности строения электронной оболочки атомов металлов. "Металлическая" связь. Физические и химические свойства металлов. Основные классы химических соединений металлов: бинарные и более сложные соединения с металлами и неметаллами, гидраты окисей, перекисные соединения, соли, комплексные соединения различных типов, металлоорганические соединения. Строение, химические и физические свойства, соединений металлов, их реакционная способность. Изменение термодинамической стабильности, кислотно-основных свойств оксидов металлов в различной степени окисления и их производных в подгруппах и периодах Периодической системы. Проблема амфотерности. Распространенность металлов, формы их нахождения в природе. Способы получения металлов высокой чистоты (электролиз, термическое разложение летучих соединений, вакуумная возгонка, зонная плавка). Общая характеристика элементов подгруппы лития (щелочные металлы), меди, бериллия (щелочноземельные металлы), цинка, алюминия-скандия (редкоземельные элементы), галлия, титана, ванадия, мышьяка, хрома, марганца, элементов триады железа, платиновых металлов. Специфика свойств переходных металлов (поливалентность, магнитные свойства, образование окрашенных соединений, комплексообразование и т.д.). Сплавы металлов. Твердые растворы замещения и внедрения. Интерметаллические фазы, особенности их строения, условия образования. Области гомогенности интерметаллических фаз. Конструкционные и тугоплавкие металлы.

Литература

Основная литература

1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 2007. -592 с.
2. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Либерком. 2013. -584 с.

Дополнительная литература

1. Попков В.А., Пузаков С.А. Общая химия. Учебник. М.: ГЭОТАР-Медиа. 2009.
2. Росин И.В., Томина И.В. Общая и неорганическая химия. М.: Юрайт. 2012. -1338 с.
3. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001. т. 1, 2.

2. Направленность "Аналитическая химия"

ВВЕДЕНИЕ

Дефиниция аналитической химии. Аналитический сигнал. Химические, физико-химические и физические методы анализа. Методологические аспекты аналитической химии и ее место в системе наук.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Требования к реакциям, использующимся для обнаружения и разделения компонентов. Групповые реагенты и систематический анализ, специфические реагенты и дробный анализ. Стандартные классификации катионов.

Константы равновесия (термодинамические, стехиометрические, условные) в химико-аналитических системах. Буферные системы и механизм их действия. Условные константы равновесия и их применение в аналитической химии. Состояние ионов элементов в растворах и их аналитические реакции. Органические реагенты в химическом анализе.

Пробоотбор и пробоподготовка в химическом анализе.

Гравиметрический метод анализа. Методы определения. Использование реакций осаждения. Требования к форме осаждения и гравиметрической форме. Погрешности в гравиметрическом анализе.

Титриметрические методы анализа. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Приемы титриметрических определений: прямое и обратное, косвенное титрование. Первичные стандарты, требования к ним. Вторичные стандарты, Виды кривых титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование. Теоретические кривые титрования. Точка эквивалентности и скачок на кривой титрования. Кислотно-основные индикаторы и индикаторные погрешности. Правило выбора индикатора.

Комплексометрическое титрование. Полиаминополикарбоновые кислоты как титранты в комплексометрии. Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Селективность титрования.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования. Способы определения конечной точки титрования, ред-окс индикаторы. Перманганатометрия. Иодометрия и иодиметрия.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Оптические методы анализа. Классификация спектроскопических методов.

Методы атомной оптической спектроскопии. Атомно-эмиссионный метод. Принципиальная схема атомно-эмиссионного спектрометра. Источники возбуждения: спектров. Процессы в плазме разряда. Качественный и количественный анализ атомно-эмиссионным методом. Метрологические характеристики и аналитические возможности.

Атомно-абсорбционный метод. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра. Пламенные и непламенные атомизаторы. Источники излучения. Сравнение с атомно-эмиссионным методом.

Молекулярная оптическая спектроскопия. Фотометрический и спектрофотометрические анализ. Основные принципы. Объединенный закон поглощения, основные причины отклонения от него. Дифференциальный

спектрофотометрический анализ. Погрешности в фотометрии. Метрологические характеристики и аналитические возможности. Примеры практического применения.

Флуориметрический анализ. Принцип метода, схема измерения интенсивности флуоресценции. Понятие о турбидиметрии и нефелометрии. Электрохимические методы анализа. Классификация. Равновесные и неравновесные электрохимические системы. Поляризационные кривые и их использование в электрохимических методах.

Кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Сущность методов, области применения.

Потенциометрия. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Измерение электродного потенциала. Индикаторные электроды. Ионметрия. Классификация ионоселективных электродов: Электродная функция, коэффициент селективности. Определение рН, галогенид-ионов.

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

Вольтамперометрия. Классификация вольтамперометрических методов.

Полярография. Характеристики вольтамперной кривой – полярограммы. Конденсаторный (емкостный), миграционный, диффузионный токи. Предельный диффузионный ток. Уравнение Ильковича. Потенциал полуволны. Уравнение полярографической волны Ильковича-Гейровского. Качественный и количественный полярографический анализ.

Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды. Выбор потенциала индикаторного электрода. Виды кривых титрования.

Кулонометрия и кулонометрическое титрование. Теоретические основы метода. Закон Фарадея. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. Хроматографические методы анализа. Основные понятия и термины. Теории хроматографии и размывание пиков. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Классификация хроматографических методов.

Газовая хроматография. Сущность метода. Примеры используемых адсорбентов.

Газо-жидкостная хроматография. Принцип метода. Объекты исследования. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Уравнение Ван-Деемтера. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения. Детекторы. Примеры применения.

Жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к адсорбентам и подвижной фазе. Влияние природы и состава элюента на эффективность разделения. Нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Детекторы. Области применения.

Ионообменная хроматография. Синтетические ионообменники и их свойства. Ионная хроматография. Особенности метода.

Гель хроматография. Особенности удерживания молекул как функция их размера. Области применения.

Метрология в химическом анализе. Основные метрологические понятия и представления. Аналитический сигнал и помехи. Предел обнаружения и его оценка. Метрологические характеристики качества результата аналитического определения. Объем информации в аналитическом сигнале.

Литература

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Учебник для вузов/ Под ред. О.М. Петрухина,- 2-ое изд., стереотипное, исправленное, -М.: ООО Путь, ООО ИД АЛЪЯНС, 2006. – 400 с.
2. Практикум по физико-химическим методам анализа. Учебное пособие./ Под ред. О.М. Петрухина, 2-ое изд., стереотипное, исправленное. - М.: ООО Путь: ООО ИД АЛЪЯНС, 2006. – 248с.

3. Направленность "Органическая химия"

1. Ковалентная связь и концепции реакционной способности

Функциональные группы, классы органических соединений. Природа ковалентной связи. Электронные эффекты. Резонансная стабилизация молекул и интермедиатов. Кислоты и основания в органической химии.

2. Алканы, циклоалканы

Алканы: изомерия, номенклатура строение, конформации. Реакции алканов. Галогенирование и другие реакции замещения алканов. Механизм реакций, реакционная способность, региоселективность. Стереои́зомерия. Типы стереоизомеров: конформеры, геометрические изомеры, энантиомеры. Оптическая изомерия и хиральность, энантиомеры. Оптическая активность соединений с двумя асимметрическими центрами: диастереомеры, мезо-, эритро- и трео-формы. Строение, изомерия, номенклатура циклоалканов. Конформации. Типы напряжений в циклах. Относительная устойчивость циклоалканов. Конформации циклогексана. Пространственная изомерия замещенных циклогексанов. Реакции циклоалканов. Особенности реакций малых циклов. Важнейшие представители: циклопропан, циклопентан, циклогексан, декалины, стероиды, адамантан.

3. Алкены

Строение, изомерия, номенклатура алкенов. Реакции электрофильного присоединения алкенов (реакции Ad_E): присоединение галогеноводородов, воды, галогенов. Гидроборирование алкенов, механизм реакции превращения алкилборанов в алканы, спирты. Региоселективность реакций электрофильного присоединения. Правило Марковникова и его теоретическое объяснение. Свободнорадикальное присоединение галогенов и бромоводорода. Аллильное галогенирование. Окисление и озонлиз алкенов, получение эпоксисоединений, виц-дио́лов, альдегидов, кислот. Окисление алкенов в присутствии солей палладия. Гидроформилирование алкенов. Гомогенное и гетерогенное гидрирование.

4. Алкины

Строение, изомерия, номенклатура алкинов. Реакции алкинов. SN -Кислотность. Ацетилениды, строение и свойства. Реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения, их механизмы. Окисление, восстановление, гидрирование алкинов.

5. Диены

Алкадиены и полиены. Строение, изомерия, номенклатура. Алкадиены с сопряженными двойными связями, оценки энергии сопряжения. Реакции 1,3-алкадиенов. Особенности реакций присоединения: 1,2-(прямое) и 1,4-(сопряженное) присоединение. Механизмы реакций, кинетический и термодинамический контроль. Перициклические реакции. Циклоприсоединение: циклодимеризация алкенов, реакции Дильса-Альдера.

6. Ароматичность. Арены

Ароматические соединения (арены). Строение, изомерия, номенклатура. Ароматический характер бензола. Энергия сопряжения, критерии ароматичности. Реакции электрофильного замещения бензола: нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу. Механизм S_E2 -аром. Строение π - и σ -комплексов. Влияние заместителей в бензольном кольце на направление и скорость реакций электрофильного замещения, факторы, влияющие на соотношение изомеров. Теория МО. Основные положения теории МО ЛКАО; π -Приближение. Метод МОХ. Расчет этилена, 1,3-бутадиена, акролеина, бензола. Граничные орбитали: ВЗМО и НСМО. Электронные плотности, заряды на атомах, порядки связей. Энергетическая диаграмма и графическое изображение МО. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций. Правила ориентации в реакциях S_EAr в терминах концепции граничных орбиталей.

7. Элементоорганические соединения

Понятие о металлорганических соединениях. Характеристика связей углерод-элемент в зависимости от положения элемента в Периодической системе элементов. Номенклатура. Способы получения литий- и магнийорганических соединений. Реакция Гриньяра, механизм. Реакции реактивов Гриньяра с кислотами, спиртами, аминами. Реакции с карбонильными соединениями (диоксидом углерода, альдегидами, кетонами, производными карбоновых кислот). Реакция Гриньяра с галогенидами различных элементов. Применение литийорганических соединений в органическом синтезе. Комплексы переходных металлов. Строение комплексов. Общая характеристика лигандов. Типы превращения комплексов переходных металлов. Их роль в катализе органических реакций и асимметрическом синтезе.

8. Галогенпроизводные

Строение, изомерия, номенклатура алкил- и аллилгалогенидов. Реакции нуклеофильного замещения и отщепления. Бимолекулярный и мономолекулярный механизмы нуклеофильного замещения (S_N2 и S_N1), стереохимия реакций. β -Элиминирование. Механизмы бимолекулярного и мономолекулярного отщепления ($E1$ и $E2$), их стереохимия. Направление реакций отщепления: правила Зайцева и Гофмана. Конкуренция реакций S_N1 и $E1$, S_N2 и $E2$. Винилгалогениды, особенности строения. Реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения, элиминирования, электрофильного присоединения. Ароматические галогенопроизводные, механизмы замещения галогена в активированных галогенаренах и неактивированных галогенаренах (S_N2 аром, S_NAr ин).

9. Спирты. Фенолы. Простые эфиры. Эпоксисоединения.

Строение, изомерия, номенклатура спиртов. Химические свойства. ОН-Кислотность: образование алколятов, их строение и свойства. Основность и нуклеофильность спиртов и алкоксид-ионов. Получение сложных эфиров органических и неорганических кислот. Реакции нуклеофильного замещения спиртов: особенности реакций S_N1 и S_N2 , реакционная способность, стереохимия, перегруппировки. Реакции элиминирования. Внутримолекулярная дегидратация, правило Зайцева. Реакции спиртов с галогенидами фосфора и серы: механизмы и стереохимия. Окисление и дегидрирование. Фенолы: строение, изомерия, номенклатура. Кислотность и реакции гидроксигруппы. Реакции алкилирования и ацилирования. Реакции ароматического ядра: галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование. Реакция Кольбе. Взаимодействие с формальдегидом. Гидрирование и окисление фенолов. Перегруппировки аллиловых и сложных эфиров фенолов. Строение, изомерия, номенклатура простых эфиров. Способы получения. Основность. Реакции расщепления. Строение, изомерия, номенклатура эпоксисоединений. Химические свойства. Механизмы раскрытия эпоксидного кольца.

10. Нитросоединения. Амины. Диазосоединения.

Строение, изомерия, номенклатура нитросоединений. Таутомерия алифатических нитросоединений. СН-Кислотность первичных и вторичных нитроалканов. Реакции со щелочами. Строение солей. Ароматические нитросоединения. Реакции восстановления. Амины: строение, изомерия, номенклатура. Основность, реакций с кислотами. Алкилирование и ацилирование; механизмы этих реакций. Четвертичные аммониевые соли и основания: строение, свойства; расщепление четвертичных аммониевых оснований. Правило Гофмана. Енамины: алкилирование енаминов, сопряженное присоединение енаминов к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям. Особенности реакций электрофильного замещения в ароматических аминах. Реакции аминов с азотистой кислотой. Диазосоединения. Получение диазосоединений реакцией диазотирования, механизм реакции, устойчивость диазосоединений. Пространственное и электронное строение ароматических диазосоединений. Химические свойства. Реакции, протекающие с выделением азота: замещение diazonium-группы на гидроксигруппу, алкоксигруппу, фтор, иод, хлор, бром, цианогруппу, водород. Восстановление до арилгидразинов. Азосочетание.

11. Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны: строение, изомерия, номенклатура. Химические свойства. Основность. Реакции нуклеофильного присоединения: механизм, основной и кислотный катализ, стереохимия. Реакции присоединения О-нуклеофилов (вода, спирты, алколяты), S-нуклеофилов (гидросульфит натрия), C-нуклеофилов (циановодород, металлоорганические соединения - соединения Li, Na, Mg, реактивы Виттига). Реакции с N-нуклеофилами: механизм нуклеофильного присоединения-отщепления (аммиак, первичные и вторичные амины, гидросиламин, гидразины). Реакции с участием α -водородных атомов. СН-Кислотность и кето-енольная таутомерия. Енолизация. Реакции α -галогенирования. Альдольное присоединение, кротоновая конденсация. Механизмы реакций.

Конденсация Кляйзена. Реакция Перкина, ее механизм. Реакция Канниццаро, ее механизм. Восстановление до спиртов и углеводов; стереохимия. Реакции ароматических альдегидов и кетонов с участием ароматического ядра. Применение в промышленном органическом синтезе. Углеводы. Классификация и номенклатура. Строение, конфигурация и конформация. Биологическая функция углеводов.

12. Карбоновые кислоты и их производные

Строение, изомерия, номенклатура одноосновных карбоновых кислот. Химические свойства. ОН-Кислотность. Реакции с нуклеофильными реагентами (аммиак, спирты). Реакция этерификации, ее механизм. Образование галогенангидридов. Реакции карбоновых кислот с участием α -углеродных атомов: α -галогенирование. Восстановление. Реакции декарбоксилирования. Функциональные производные карбоновых кислот: галогенангидриды (ацилгалогениды), ангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы. Важнейшие свойства. Реакции N- и O-ацилирования, их механизмы. Кислотный и основной катализ. Реакции гидролиза. Восстановление. Дикарбоновые кислоты: номенклатура, свойство. Малоновый эфир. Получение. Строение. СН-Кислотность. Натриймалоновый эфир: строение, реакции алкилирования, гидролиза, декарбоксилирования. Синтезы карбоновых кислот из малонового эфира. Протеиногенные аминокислоты. Номенклатура. Классификация. Стереохимия. Свойства. Заменяемые и незаменимые аминокислоты. Получение α -аминокарбоновых кислот и β -аминокарбоновых кислот (реакция Родионова).

13. Гетероциклические соединения

Гетероциклические соединения. Классификация. Гетероциклические ароматические соединения. Особенности молекулярной структуры. Пятичленные гетероциклические соединения: фуран, пиррол, тиофен. Номенклатура. Способы получения. Пространственное и электронное строение. Ароматичность. Особенности реакций электрофильного замещения. Ацидофобность. Шестичленные и полиядерные гетероциклические соединения: пиридин, хинолин, акридин. Пиридин. Электронное строение и ароматичность. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения: реакционная способность и ориентация. Соединения с несколькими гетероатомами в цикле: диазолы, оксазолы, диазины и триазины. Общая характеристика химических свойств. Пуриновые и пиримидиновые основания. Нуклеозиды и нуклеотиды. Понятие о составе и строении ДНК и РНК.

Литература

Основная

1. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 1-3. М. Изд-во «БИНОМ», 2013.

Дополнительная

2. Марч Дж. Органическая химия. М.; Мир, 1987. Т.1. 381с.; Т.II. 502с.; Т.Ш. 459с.; Т. IV.464с.

4. Направленность "Физическая химия"

Введение. Предмет и содержание курса физической химии. Теоретические методы физической химии: термодинамический, статистический, квантово-механический, кинетический.

I закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия системы. Теплота и работа как формы передачи энергии. Формулировки первого начала термодинамики. Теплоемкость веществ. Теплоемкость идеальных газов, взаимосвязь c_p и c_v . Зависимость теплоемкости от температуры, степенные ряды. Тепловой эффект химического процесса. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ. Применение закона Гесса для вычисления тепловых эффектов химических и физико-химических процессов. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры, уравнение Кирхгофа.

II закон термодинамики. Второе начало термодинамики, формулировки второго начала. Энтропия как критерий равновесия и направления самопроизвольного процесса в изолированных системах. Постулат Планка (третий закон термодинамики). Статистическая интерпретация второго начала термодинамики. Вычисление абсолютной энтропии вещества. Объединенное уравнение I и II законов термодинамики. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса как критерии направления и предела протекания процессов. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Расчет изменения стандартных энергий Гиббса и Гельмгольца в химических реакциях при различных температурах. Химический потенциал компонента системы. Условия равновесия и самопроизвольного протекания процесса в системах переменного состава. Реальные газы. Химический потенциал реального газа. Фугитивность, коэффициент фугитивности.

Химическое равновесие. Закон действующих масс. Термодинамическая (стандартная) и эмпирические константы химического равновесия. Способы выражения состава равновесной смеси, соотношения между эмпирическими константами равновесия K_p , K_c , K_x . Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа. Химическое сродство. Влияние температуры на константу химического равновесия. Уравнение изобары и изохоры химической реакции Вант-Гоффа. Интегрирование уравнения Вант-Гоффа. Методы расчета констант химического равновесия.

Фазовое равновесие (однокомпонентные системы) Фаза, компонент, число степеней свободы. Правило фаз Гиббса (без вывода). Диаграмма фазовых равновесий для однокомпонентной системы. Тройная и критическая точки. Вывод и анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

Растворы неэлектролитов. Классификации растворов. Парциальные молярные величины, уравнения Гиббса-Дюгема. Методы определения парциальных молярных величин. Идеальные (совершенные) растворы, закон Рауля. Химический потенциал компонента идеального раствора. Термодинамические функции смешения идеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, закон Генри. Неидеальные (реальные) растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Активность и коэффициент активности. Термодинамические функции смешения для неидеальных растворов. Стандартные состояния компонентов раствора. Симметричная и несимметричная системы сравнения. Разбавленные растворы нелетучих веществ в летучих растворителях.

Коллигативные свойства растворов. Осмос, осмотическое давление. Использование коллигативных свойств для определения молярной массы, степени диссоциации и ассоциации растворенного вещества. Уравнение Шредера.

Диаграммы фазового равновесия в бинарных системах. Диаграммы "Р-Х", "Т-Х", "состав пара-состав жидкости" для идеальных растворов. Диаграммы "Р-Х", "Т-Х", "состав пара-состав жидкости" для реальных растворов. Законы Гиббса-Коновалова. Азеотропия. Правило рычага. Перегонка и ректификация. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Термический анализ. Системы с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе, диаграммы плавкости.

Растворы электролитов. Активности и коэффициенты активности электролита и ионов в растворе, средние ионные коэффициенты активности. Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля, предельный закон Дебая-Хюккеля. Удельная и молярная электрические проводимости, их зависимость от концентрации, температуры и природы растворителя. Скорость и подвижность (абсолютная скорость движения) ионов. Закон независимого движения ионов (закон Кольрауша). Предельные молярные электропроводности ионов.

ЭДС и электродные потенциалы. Электрохимические системы (цепи). Возникновение скачка потенциала на границе раздела проводников I и II рода. Двойной электрический слой. Электродвижущая сила гальванического элемента, условный электродный потенциал (потенциал в водородной шкале). Вывод и анализ уравнения Нернста, уравнение Гиббса-Гельмгольца для электрохимических систем. Классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные. Уравнение Нернста для потенциала электродов различного вида. Типы гальванических элементов: химические, концентрационные, с переносом, без переноса.

Формальная кинетика. Основные понятия формальной кинетики: скорость химической реакции, молекулярность, частный и общий порядок реакции. Основной постулат химической кинетики, константа скорости химической реакции. Реакции нулевого, первого и второго порядков. Дифференциальные и интегральные методы определения порядка реакции. Сложные реакции, двухсторонние, параллельные и последовательные реакции первого порядка. Принцип лимитирующей стадии последовательной химической реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции, приближенное правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса в дифференциальной и интегральной форме.

Фотохимические и цепные реакции. Фотохимические реакции. Механизм активации. Первичные и вторичные фотохимические процессы. Фотофизические (дезактивационные) процессы при поглощении излучения. Законы фотохимии, квантовый выход. Кинетика процессов, происходящих с участием фотовозбужденных молекул. Сенсбилизаторы. Цепные реакции, примеры реакций, протекающих по цепному механизму. Особенности и основные стадии цепных реакций. Линейный и квадратичный обрыв цепи. Звено цепи, длина цепи. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции. Кинетика неразветвленных цепных реакций, лимитирующая стадия неразветвленной цепной реакции. Стадии

разветвленной цепной реакции. Стационарный и нестационарный режимы течения реакции. Предельные явления в разветвленных реакциях.

Катализ. Катализ, основные понятия и определения. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Селективность действия катализатора. Каталитическая активность, удельная каталитическая активность. Слитный и стадийный механизмы каталитических реакций. Энергетические диаграммы взаимодействия реагентов с катализатором. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Эффективная константа скорости реакции, катализируемой веществами с кислотно-основными свойствами. Гетерогенный катализ. Скорость гетерогенно-каталитической реакции. Типы гетерогенных катализаторов. Закон действующих поверхностей. Макрокинетика.

Литература

Основная

1. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. М.: Химия, 2012, 840 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2009. 479 с.

Дополнительная

1. Герасимов Я.И., Древинг В.П. и др. Курс физической химии. М.: Химия. 1969, т.1, 624 с.; 1973, т. 2, 623 с.
2. Физическая химия /под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа. 1995, т.1 и 2.
3. Мерещкий А.М., Белик В.В. Растворы электролитов. М.: РХТУ, 2013. 164 с.
4. Вишняков А.В., Гребенник А.В., Федорова Т.Б. Физическая химия в формате понятий, определений и уравнений. М: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2007. 151 с.
12. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 527 с. (КК)
13. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1999. 231 с. (Р).

5. Направленность "Высокомолекулярные соединения"

1. Введение

Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений (ВМС): полимер, олигомер, мономер, основное повторяющееся звено, полимеризация, степень полимеризации; пространственные формы полимерных молекул: регулярные, стереорегулярные. Структурные формы полимерных молекул: линейные одно- и двухтяжные, макроциклические, циклоцепные, разветвленные и сшитые. Молекулярный вес (молекулярная масса) полимеров (типы усреднения: среднечисловой, средневесовой, z-средний, средневязкостный).

2. Номенклатура и классификация полимеров

Рациональная номенклатура. Номенклатура регулярных линейных однотяжных полимеров (ИЮПАК). Номенклатура сополимеров, основанная на их происхождении, и альтернативная номенклатура. Классификация полимеров. Классификация полимеров по реакциям образования (по происхождению) или по свойствам. Реакции образования макромолекул: цепные, ступенчатые, полимераналогичные; критерии отнесения.

3. Особенности молекулярного строения полимеров

Вращательный и изгибательный механизмы гибкости макромолекул; термодинамическая и кинетическая гибкости макромолекул и факторы, их определяющие. Пространственные формы полимерных молекул. Неоднородность высокомолекулярных соединений по молекулярным массам. Понятие о молекулярно-массовых распределениях (ММР). Тепловое движение в полимерах: кинетические элементы; понятие сегмента; количественная оценка гибкости. Гибкость циклоцепных полимеров. Кинетическая гибкость и факторы ее определяющие.

4. Растворы полимеров и методы определения молекулярных масс

Особенности свойств растворов высокомолекулярных соединений. Химическая природа полимера и его особенность к растворению. Термодинамика растворов полимеров. Влияние различных факторов на термодинамику растворения. Основные положения теории растворов полимеров Флори-Хаггинса. Фазовое равновесие в растворах ВМС; θ -условия. Концентрированные растворы полимеров. Пластификация.

Методы определения молекулярных масс. Фракционирование полимеров. Молекулярные параметры разветвленных полимеров и методы их определения. Определение параметров молекулярных сеток.

5. Цепные процессы образования макромолекул (полимеризация)

Методы инициирования цепных процессов полимерообразования. Радикальная полимеризация. Инициаторы свободно-радикальной полимеризации; скорость инициирования. Рост цепи при радикальной полимеризации: активность мономера и радикала на его основе. Обрыв цепи при радикальной полимеризации. Кинетика радикальной полимеризации. Реакции передачи цепи. Термодинамические и энергетические характеристики радикальной полимеризации. Предельная температура, критическая концентрация мономера. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения; гель-эффект. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации. ММР в радикальной полимеризации. Методы осуществления радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии; эмульсионная полимеризация: механизм, кинетика.

Ионная полимеризация. Общие закономерности ионной полимеризации; активные центры ионной полимеризации. Анионная полимеризация алкенов: виды инициирования; полимеризация неполярных мономеров в неполярных и полярных средах; особенности анионной полимеризации полярных мономеров. Катионная полимеризация алкенов: инициирование протонными кислотами, солями карбония и комплексами кислот Льюиса. Ионная полимеризация мономеров по карбонильной группе и ненасыщенным связям ($C\equiv N$, NCO). Ионно-координационная полимеризация: гомогенные и гетерогенные катализаторы; наиболее вероятный механизм стереорегулирования; кинетика. Ионная полимеризация гетероциклов: строение гетероцикла и его способность к полимеризации; общее кинетическое описание.

Цепная сополимеризация. Общие положения: дифференциальные уравнения сополимеризации; константы относительной активности сомономеров и методы их определения. Идеальная и чередующаяся сополимеризация. Радикальная сополимеризация; стерический и полярный эффект при радикальной

сополимеризации; скорость процесса. Особенности катионной и анионной сополимеризации ненасыщенных мономеров. Сополимеризация гетероциклов.

6. Ступенчатые реакции синтеза полимеров (поликонденсация)

Мономеры, используемые в ступенчатых процессах синтеза макромолекул; реакционные центры, функциональность, возможность образования трехмерных полимеров и циклизация. Реакционная способность мономеров и олигомеров при поликонденсации. Равновесие в поликонденсационных процессах; константа равновесия и ее взаимосвязь с молекулярной массой. Образование реакционных центров. Стадии образования цепных молекул при поликонденсации. Кинетика поликонденсации с внешним и внутренним катализом. Методы осуществления радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии; эмульсионная полимеризация: механизм, кинетика. Методы осуществления радикальной полимеризации: в массе, в растворе, в суспензии; эмульсионная полимеризация: механизм, кинетика. ММР в линейной поликонденсации. Побочные реакции на стадии роста цепей при поликонденсации. Стадия прекращения роста цепей в поликонденсации. Совместная поликонденсация мономеров различных типов. Трехмерная поликонденсация. Методы осуществления ступенчатых реакций синтеза полимеров: в расплаве, в растворе, эмульсионная, межфазная, твердофазная поликонденсация.

7. Химические реакции полимеров

Полимераналогичные превращения. Реакционная способность полимеров (полимерные эффекты): доступность функциональных групп, влияние соседних групп, конформационный, конфигурационный, электростатический, кооперативный и надмолекулярный эффекты. Циклизация при полимераналогичных превращениях. Особенности полимераналогичных превращений трехмерных полимеров. Реакции деструкции и сшивания макромолекул. Превращение полимеров при нагревании, окислении и действии излучений.

8. Особенности упорядоченного состояния высокомолекулярных соединений

Мезоморфные состояния низкомолекулярных тел. Глобулярные кристаллы полимеров. Лиотропные жидкие кристаллы ВМС. Особенности кристаллизации полимеров. Кинетика кристаллизации; уравнение Аврами. Особенности физических свойств кристаллических полимеров. Механические и термомеханические свойства кристаллических полимеров. Термотропные жидкие кристаллы ВМС. Жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в основной и боковой цепях.

9. Физические (релаксационные) состояния полимеров

Три физических состояния линейных аморфных полимеров и критерии для их определения. Природа и особенности высокоэластичности. Релаксационные механические свойства полимеров: ползучесть, релаксация напряжения, упругий гистерезис. Механические модели аморфных полимеров. Стеклообразное состояние ВМС. Вязкотекучее состояние полимеров.

Литература Основная

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Юрайт. 2013, 602 с.

2. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров. – СПб.: ЛАНЬ, 2012, 224 с.

Дополнительная

1. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС, 2007, 368 с.

2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Науч. мир, 2007, 573 с.

6. Направленность "Химия высоких энергий"

Часть 1. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ И КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ:

1. Введение

Предмет радиационной химии. Исторические этапы развития радиационной химии. Сопоставление радиационной химии и фотохимии.

2. Химическая стадия взаимодействия излучения с веществом

Общая схема элементарных процессов. Ионизация. Возбужденные состояния. Ион-молекулярные реакции. Конкурирующие реакции. Реакции переноса заряда. Протонное сродство. Перенос H^+ и H . Реакции возбужденных молекул. Распад, присоединение, изомеризация. Методы исследования возбужденных состояний. Свободные радикалы. Реакции образования, распада и изомеризации радикалов. Методы исследования и определения радикалов. ЭПР, импульсные методы, люминесценция. Акцепторы радикалов и химические методы определения выхода радикалов.

3. Радиационная химия органических соединений и неорганических соединений

Ион-молекулярные реакции в газовых системах. Радиолит кислорода и других неорганических газов.

А. Радиолит углеводородов. Образование положительных ионов, электронов, возбужденных состояний в углеводородах. Процессы диффузии и рекомбинации. Ион-молекулярные реакции в газах и жидких углеводородах. Общая схема превращений. Основные продукты радиолита. Механизм образования продуктов конденсации. Смеси углеводородов. Аддитивные и неаддитивные эффекты. Передача заряда и возбуждения. Защитные соединения различных типов: «губки», «жертвы».

Б. Радиолит органических соединений, содержащих различные функциональные группы. Общая схема превращений. Сольватированный электрон и его роль в радиационных превращениях. Влияние температуры и акцепторов короткоживущих частиц на образование

4. Основные понятия и определения в радиационно-химической кинетике.

История развития радиационно-химической кинетики. Роль отечественных и зарубежных ученых. Перспективы развития. Гомогенные и гетерогенные процессы в радиационной химии. Скорость химической реакции. Механизм химической реакции. Простые и многостадийные реакции. Конечные и промежуточные продукты реакций. Методы изучения механизмов радиационно-химических реакций. Применение методов для установления механизмов конкретных радиационно-химических процессов.

5. Элементарные химические реакции.

Основные типы частиц, участвующих в радиационно-химических процессах. Радиационная и химическая стадия процессов. Теория Эйринга-Поляни. Трансмиссионный коэффициент. Адиабатические и неадиабатические процессы. Туннельный эффект. Энтропия, энтальпия и свободная энергия активации. Бимолекулярные радиационно-химические реакции. Клеточный эффект в радиационно-химических процессах.

6. Специфика кинетики радиационно-химических реакций.

Связь скорости химической реакции с радиационно-химическим выходом. Интегральный и дифференциальный радиационно-химические выходы. Производительность радиационно-химических аппаратов и их связь с радиационно-химическим выходом. Зависимость скорости реакции и радиационно-химического выхода от мощности поглощенной дозы излучения.

Литература

Основная

1. Экспериментальные методы химии высоких энергии. Под редакцией Мельникова М. Я. М.: Изд-во МГУ, 2009.— 824с.

Дополнительная

1. А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. – М.: Наука, 1985

2. А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. – М.: Наука, 1986

3. А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – М.: Наука, 1987

Эмануэль Я.М., Кнорре Д.Г., Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1974.

4. Эйринг, Г. Основы химической кинетики : пер. с англ. / Г. Эйринг , С.Г. Лин, С.М. Лин . - М. : Мир, 1983. - 528 с : ил.

5. Булгакова, Г. П. Практикум по радиационной химии : учебное пособие / Г.П. Булгакова, В.Ф. Иноземцев ; Ред. П.А. Загорец. - М. : МХТИ, 1970.

Часть 2. РАДИАЦИОННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

1. Введение

Задачи курса. Применение в промышленности радиационно-полимеризационных процессов. Применение полимерных материалов в реакторостроении, космической технике.

2. Образование полимеров под действием ионизирующего излучения

2.1. Общие вопросы радиационной полимеризации

Виды инициаторов в радиационной полимеризации. Радиационно-химический выход полимеризации. Механизм процессов радиационной полимеризации. Стадии иницирования, зарождения цепи, роста цепи и обрыва цепи. Влияние структуры мономера и условий проведения реакции на механизм процесса.

2.2. Механизм и кинетика радикальной радиационной полимеризации

Вывод уравнения для скорости радиационной радикальной полимеризации и концентрации растущих радикалов. Понятие о теломеризации. Гель-эффект.

Активность свободных радикалов макромолекулярной цепи в зависимости от их строения.

2.3. Радиационная полимеризация в твердой фазе. Механизм и кинетика этого процесса

Особенности радиационной твердофазной полимеризации. Пост-эффект. Зависимость скорости полимеризации от различных факторов.

2.5. Прививочная сополимеризация

Прививочная сополимеризация. Образование активных центров в полимере. Модифицирование материалов методом радиационной прививочной полимеризации. Основные методы радиационной прививки.

3. Действие ионизирующих излучений на материалы

3.1. Радиоллиз полимеров и первичные продукты, получаемые при радиоллизе полимеров

Захваченные и сольватированные электроны. Образование положительных ионов. Нейтрализация ионов в результате рекомбинации с электронами. Образование возбужденных макромолекул. Передача заряда акцепторам, присутствующим в полимере. Возникновение возбужденных состояний. Внутримолекулярная и межмолекулярная передача энергии возбуждения. Образование свободных радикалов. Распад возбужденных молекул. Взаимодействие электронно-акцепторных групп макромолекул с электронами. Реакции атомов водорода.

3.2. Химические и физико-химические превращения полимеров при облучении

Сшивание, типы сшивания. Радиационно-химический выход сшивки. Гель-образование и гель-фракция. Золь-фракция. Механизмы сшивания полимеров.

Деструкция. Отличие деструкции от деполимеризации. Вывод уравнения для радиационно-химического выхода деструкции.

Радиационное и пострадиационное окисление полимеров. Факторы, влияющие на эффективность окисления. Понятие о пластификаторах. Понятие об антиоксидантах.

3.3. Изменение физических свойств полимеров в результате облучения

Изменение электрических свойств полимеров при облучении. Понятие о радиационной электропроводности. Применение полимеров, изменяющих электропроводность, в технике.

3.4. Изменение механических свойств полимеров при облучении

Возрастание модуля упругости при сшивании. Увеличение скорости ползучести при воздействии ионизирующего излучения. Снижение длительной прочности или долговечности при облучении. Термоусаживающиеся материалы. Понятие об «эффекте памяти» для полимеров. Применение в промышленности.

3.5. Радиационная стойкость полимеров

Зависимость радиационной стойкости от природы полимера, его химической структуры. Спектры ЭПР стабилизированных электронов от дозы излучения. Гибель стабилизированных электронов при разогреве. Природа электронных ловушек. Радиационная защита. Антирады и их применение. Защита типа «губки» и «жертвы».

3.6. Радиационная стерилизация

Радиационная обработка в пищевой и микробиологической промышленности. Радиация в сельском хозяйстве. Радиационная стерилизация медоборудования и медицинских препаратов.

3.7. Радиационная химия конструкционных материалов

Природа дефектов кристаллической решетки. Основные механизмы радиационных повреждений твердого тела. Перенос энергии по кристаллической решетке. Радиационные эффекты в твердых органических и неорганических соединениях. Радиационный гетерогенный катализ. Влияние излучения на адсорбцию и кинетику растворения.

Литература

Основная

- 1 Головина Е.А., Маркин В.Б. // Основы радиационного материаловедения. Учебное пособие. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. – 145 с. (<http://www.twirpx.com/file/419187/>)
- 2 Арбузов В.И. // Основы радиационного оптического материаловедения. Учебное пособие. – Санкт-Петербург: С.-Пб. ГУИТМО, 2008. – 292 с. (<http://faculty.ifmo.ru/info/>)

Дополнительная

- 1 Паршин А.М., Тихонов А.Н., Васильев Ю.С., Кириллов Н.Б., Криворук М.И. Материаловедение. Технология конструкционных материалов. Радиационное материаловедение. Учебник для вузов / Под ред. Паршина А.М. и Тихонова А.Н. - СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. - 331 с. (<http://www.edu.ru/db/portal/e-library/00000055/00000055.htm>)
- 2 Брянцева Н.В., Добров В.И., Шостенко А.Г. // Радиационная химия полимеров. Лабораторный практикум: Учебно-методическое пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 40 с.
3. Иванов В.С. // Радиационная химия полимеров. – Л.: Химия, 1988. – 320 с.
4. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Тупиков В.И. // Основы радиационной стойкости органических материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 256 с.
5. Физическое материаловедение. В 6 томах. Том 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование / под ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. – 696 с. (www.mirknig.com)

7. Направленность "Коллоидная химия"

1. Предмет и признаки объектов коллоидной химии

Коллоидная химия - наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Основные признаки дисперсных систем - гетерогенность и дисперсность; поверхностная энергия; количественные характеристики дисперсности. Классификация дисперсных систем.

2. Термодинамика поверхностных явлений

Общая характеристика поверхностной энергии. Поверхностное натяжение. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для внутренней удельной поверхностной энергии (полной поверхностной энергии).

Метод избытков Гиббса. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Частное выражение уравнения Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

Адгезия и когезия. Уравнение Дюпре для работы адгезии. Смачивание, закон Юнга. Уравнение Дюпре-Юнга. Растекание жидкостей, коэффициент растекания по Гаркинсу. Эффект Марангони, правило Антонова.

Правило фаз Гиббса и дисперсность. Влияние кривизны поверхности на внутреннее давление тел (уравнение Лапласа). Принцип Гиббса-Кюри. Закон Вульфа. Капиллярные явления. Уравнение Кельвина. Влияние дисперсности на растворимость, константу равновесия химической реакции, температуру фазового перехода.

Методы получения дисперсных систем. Уравнение Ребиндера для работы диспергирования. Эффект Ребиндера. Гомогенная и гетерогенная конденсация. Энергия Гиббса образования зародыша новой фазы. Кинетика образования новой фазы.

3. Адсорбционные равновесия

Природа адсорбционных сил. Адсорбция газов и паров на однородной поверхности. Закон Генри. Модель и уравнение Ленгмюра. Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Определение удельной поверхности методом БЭТ.

Адсорбция газов и паров на пористых материалах. Классификация пор по Дубинину. Теория капиллярной конденсации. Капиллярно-конденсационный гистерезис. Расчет интегральной и дифференциальной кривых распределения объема пор по размерам.

Адсорбция на микропористых материалах. Потенциальная теория Поляни. Адсорбционный потенциал. Характеристическая кривая адсорбции. Обобщенное уравнение теории Дубинина объемного заполнения микропор, уравнение Дубинина - Радушкевича.

Адсорбция поверхностно-активных веществ. Правило Дюкло - Траубе. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора. Уравнение Шишковского. Уравнения состояния газообразных поверхностных (адсорбционных) пленок. Весы Ленгмюра.

Ионообменная адсорбция. Классификация ионитов и методы их получения. Основные физико-химические характеристики ионитов. Константа равновесия ионного обмена, уравнение Никольского.

4. Электрические явления на поверхности

Механизмы образования двойного электрического слоя (ДЭС). Уравнения Липпмана. Электрокапиллярные кривые. Теории строения ДЭС. Уравнение Пуассона-Больцмана для диффузной части ДЭС. ДЭС по теории Штерна, перезарядка поверхности.

Электрокинетические явления, электрокинетический потенциал. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для электроосмоса и электрофореза. Поверхностная проводимость, электрофоретическое торможение, релаксационный эффект.

5. Кинетические и оптические свойства дисперсных систем

Связь скорости осаждения частиц с их размером. Условия соблюдения закона Стокса. Седиментационный анализ полидисперсных систем. Кривые распределения частиц по размерам. Природа броуновского движения. Закон Эйнштейна - Смолуховского. Следствия из теории броуновского движения. Седиментационно-диффузионное равновесие, гипсометрический закон.

Оптические свойства дисперсных систем. Уравнение Рэлея для светорассеяния. Определение размеров частиц, не подчиняющихся уравнению Рэлея (уравнение Геллера). Динамическое светорассеяние. Уравнение Дебая для определения молекулярных и мицеллярных масс. Ультрамикроскоп, поточный ультрамикроскоп, электронные микроскопы.

6. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Седиментационная и агрегативная устойчивости систем. Лиофильные и лиофобные системы. Критерий лиофильности по Ребиндеру-Щукину. Лиофильные дисперсные системы. Классификация поверхностно-активных веществ. Термодинамика и механизм мицеллообразования. Строение мицелл ПАВ. Солюбилизация. Критическая концентрация мицеллообразования, методы ее определения.

Лиофобные дисперсные системы. Факторы устойчивости лиофобных систем. Быстрая и медленная коагуляция. Кинетика коагуляции по Смолуховскому. Зависимость числа частиц разного порядка от времени. Основные положения теории Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (ДЛФО). Расклинивающее давление и его составляющие. Общее уравнение для энергии взаимодействия дисперсных частиц. Потенциальные кривые взаимодействия частиц. Нейтрализационная и концентрационная коагуляция. Правило Шульце-Гарди.

7. Структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем

Типы структур, образующихся в дисперсных системах. Взаимосвязь между видом потенциальной кривой взаимодействия частиц (по теории ДЛФО) и типом возникающих структур. Коагуляционно-тиксотропные и конденсационно-кристаллизационные структуры.

Реологический метод исследования дисперсных систем. Основные понятия и идеальные законы реологии. Моделирование реологических свойств тел. Модели Максвелла, Кельвина - Фойгта, Бингама.

Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем. Уравнения Эйнштейна, Штаудингера, Марка - Хаувинка. Реологические свойства структурированных жидкообразных и твердообразных систем.

Литература

Основная

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М. : ООО ТИД «Альянс», 2009. - 464 с.
2. Практикум и задачник по коллоидной химии / Под ред. В.В. Назарова и А.С. Гродского. М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. - 374 с.
3. Гаврилова Н. Н., Жилина О. В., Киенская К. И., Назаров В. В., Яровая О. В. Сборник задач по коллоидной химии. М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. – 132 с.

Дополнительная

1. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2007. - 444 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Санкт-Петербург: Химия, 1995. - 400с.
3. Расчеты и задачи по коллоидной химии /Под ред. В.И. Барановой. - М.: Высшая школа, 1989. - 288 с.
4. Практикум по коллоидной химии /Под ред. И.С. Лаврова. - М.: Высшая школа, 1983. - 216 с.

8. Направленность "Кинетика и катализ"

1. Введение

Катализ - история, определение, сущность катализа, классификация. Примеры каталитических реакций. Роль катализа в развитии современной промышленности.

Катализаторы. Методология разработки, синтеза катализаторов. Определение катализатора. Активный центр катализатора. Правило Г.К. Борескова. Классификация катализаторов. Понятие о каталитической активности. Определение наилучших условий функционирования катализаторов.

Гетерогенные каталитические процессы. Исследование каталитических процессов. Типы каталитических систем. Стадии каталитической реакции.

Электронные и структурные факторы. Понятие о каталитическом цикле. Селективность каталитического процесса. Тенденции в развитии катализа.

Активность катализатора - способы ее представления (мера активности). Измерение активности катализатора - методы, их классификация и сопоставление, описание экспериментальных установок. Систематическая и случайная ошибки измерений. Применение различных методов в сравнительных и контрольных испытаниях катализаторов, кинетических исследованиях. Особенности обработки кинетических экспериментов.

Математическое моделирование как основной метод исследования каталитических процессов и методологическая основа изучения курса.

Сущность моделирования. Объект и его модель. Связь модели и цели моделирования. Классификация моделей. Математическое описание, математическая модель объекта. Построение иерархической модели каталитического процесса в химическом реакторе. Принцип инвариантности. Функция математической модели. Требования к математической модели. Анализ математической модели – ее решение. Методы решения математических моделей.

2. Кинетика каталитических реакций

Основные понятия - элементарная стадия, механизм, маршрут, стехиометрическое число, брутто-реакция, скорости превращения и реакции, кинетическая модель. Основы теории стационарных скоростей реакции и построение кинетической модели на примере простейшей трехстадийной необратимой каталитической реакции. Особенности ее структуры.

Кинетические модели каталитических реакций, протекающих по лангмюровскому, ударному и ассоциативному механизмам, с диссоциативной и ассоциативной адсорбцией, - вывод и анализ. Многомаршрутные реакции, базис

маршрутов и его определение, соответствие числу брутто-уравнений, вывод и анализ кинетических моделей.

Влияние взаимодействия реакционной среды и катализатора на скорость реакции.

Деактивация катализаторов - причины (старение, отравление) и кинетические модели для различных механизмов деактивации (старение, отравление примесями и компонентами реакции).

3. Каталитический процесс в реакторе с неподвижным слоем катализатора

Структура слоя катализатора и структура каталитического процесса в нем. Организованное и случайное распределение потока в слое, продольное перемешивание и радиальная дисперсия - их механизмы и оценка величины.

Изотермический процесс в неподвижном слое катализатора. Обоснование и построение модели, профили концентраций (степени превращения) при протекании простой (необратимой, обратимой) и сложной реакции. Влияние условий протекания процесса (величина потока реагентов, концентраций компонентов, температуры) на показатели процесса.

Неизотермический процесс в неподвижном слое катализатора - обоснование и построение одномерной и двумерной (с радиальным переносом) моделей. Определение параметров теплопередачи для рассматриваемых моделей.

Адиабатический процесс - профили температур и концентраций, влияние условий протекания процесса на его показатели.

Процесс с теплообменом (в трубчатом реакторе) - профили температур и концентраций для экзо- и эндотермических реакций. Влияние условий протекания процесса на его показатели. Особенность процесса – наличие "горячей точки", - и ее значение при практическом осуществлении процесса.

Автотермический реактор - описание процесса, профили температур и концентраций, неоднозначность режимов.

Реакторы с неподвижным слоем катализатора - одно- и многослойные с адиабатическими слоями, трубчатые реакторы, реакторы с зернистым и блочным катализатором - основные конструктивные решения, особенности процессов в них. Применение в различных химических производствах и в нехимических отраслях промышленности.

4. Процесс в зерне катализатора

Структура пористого зерна катализатора, обоснование и построение квазигомогенной модели процесса в нем. Параметры пористой структуры, процесса и модели, их определение и взаимосвязь.

Процесс в пористом зерне катализатора в форме пластинки и шара - построение моделей, их решение. Параметр Тиле - Зельдовича, наблюдаемая скорость превращения и степень использования внутренней поверхности (эффективность процесса), режимы процесса (кинетический, внутридиффузионный и переходный). Сопоставление показателей процессов в зернах различной геометрической формы, соответствие эффективности процесса при использовании приведенного размера зерна и модифицированного параметра.

Процесс в пористом зерне катализатора при протекании реакций с различными кинетическими моделями - эффективность процесса в диффузионной

области, обобщенный параметр модели и соответствие эффективности процессов с различными кинетическими моделями.

Анализ процесса в пористом зерне катализатора. Влияние температуры и поверхностной концентрации на эффективность процесса, наблюдаемые энергия активации и порядок реакции. Диффузионная стехиометрия. Влияние внутридиффузионного переноса на селективность процесса. Разогрев катализатора. Процесс в катализаторе бидисперсной структуры.

Процесс на непористом зерне катализатора - обоснование и построение модели, наблюдаемая скорость превращения и ее анализ (режимы процесса, влияние условий протекания процесса). Число и устойчивость стационарных режимов на непористом катализаторе при протекании экзо- и эндотермических реакций, их значение в практике.

Литература

Основная

1. И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. Современный катализ и химическая кинетика. М.: ИД «Интеллект», 2011. 500 с.
2. Ю.Л. Вяткин, В.Н. Грунский, Г.М. Семенов, Н.З. Павлова.– Математические модели неизотермических химических реакторов, уч. пособие, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011, 68 с.

Дополнительная

1. В.С. Бесков. Общая химическая технология, М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. 452 с.
2. О. В. Крылов. Гетерогенный катализ, М.: Академкнига, 2004. 250 с.
3. В.С.Бесков, В.Флокс. Моделирование каталитических процессов и реакторов. М.: Химия, 1991. 256 с.
4. Промышленный катализ в лекциях, /под редакцией А.С. Носкова /, Москва, Калвис, 2005.
5. Г.К. Боресков – Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.