

**Государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования Московской области
университет «Дубна»
(государственный университет «Дубна»)**

Проректор по учебно-
методической работе

А.С. Деникин

2018г



Программа вступительного экзамена в магистратуру

по направлению

04.04.01— Химия

Направленность:

Физическая химия

Дубна, 2018

Авторы программы:

Моржухина С.В., кандидат химических наук, доцент



(подпись)

Программа составлена в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 «Химия»

Заведующий кафедрой

_____
к.х.н., доцент С.В. Моржухина

ОДОБРЕНО

И.о.декана факультета естественных и инженерных наук,

_____
О.А. Савватеева

« 19 » 10 2018 г.

Требования к поступающим в магистратуру по программе «Физическая химия»

Междисциплинарный экзамен по химии является видом аттестации поступающего в магистратуру по программе «Физическая химия» и призван дать возможность установить уровень образованности, полноту знаний и навыков, уровень интеллектуальных способностей поступающего, его творческие возможности для дальнейшего продолжения образования в магистратуре.

Поступающий в магистратуру по программе «Физическая химия» должен:

- знать теоретические основы неорганической химии, состав, строение и химические свойства основных простых веществ и химических соединений; понимать принципы строения вещества и протекания химических процессов; владеть методами и способами синтеза неорганических веществ, описанием свойств веществ на основе закономерностей, вытекающих из периодического закона и периодической системы элементов;
- понимать роль аналитической химии в системе наук; знать метрологические основы химического анализа, типы реакций и процессов в аналитической химии, основные методы анализа (выделения, разделения и концентрирования, гравиметрических, титриметрических, кинетических, электрохимических, спектроскопических; знать основные объекты анализа; владеть методологией выбора необходимого метода анализа и методикой его проведения;
- понимать основы физической химии как теоретического фундамента современной химии, владеть основами химической термодинамики, теории растворов и фазовых равновесий, элементами статистической термодинамики, знать основы химической кинетики и катализа, механизма химических реакций, электрохимии, владеть основными законами физической химии;
- иметь общее представление о структуре химико-технологических систем, обладать знанием типовых химико-технологических процессов и производств и пониманием взаимодействия технологий и окружающей среды;

В материалах, выносимых на междисциплинарный экзамен, представляются основные разделы дисциплин:

Неорганическая химия

Аналитическая химия

Физическая химия

В экзаменационных билетах содержатся два теоретических вопроса. Максимальная оценка за экзамен – 100 баллов.

1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Атом водорода и водородоподобные частицы. Волновая функция и состояние электрона в атоме. Вероятность, плотность вероятности, радиальная функция распределения. Атомные орбитали. Квантовые числа и их физический смысл.

Многоэлектронные атомы. Принцип Паули. Электронные конфигурации атомов и периодическая система элементов. Правило Хунда. Потенциал ионизации. Сродство к электрону.

Химическая связь в ионе H_2^+ . Молекулярные орбитали. Длина связи. Энергия связи. Двухатомные частицы: ионы и молекулы, состоящие из элементов I- и II-го периодов. σ - и π -связи. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей. Правила заполнения молекулярных орбиталей электронами. Кратность (порядок) связи.

Двухэлектронные связи в многоатомных молекулах. Геометрическое строение молекул с точки зрения гибридизации и метода отталкивания валентных электронных пар.

Многоцентровые молекулярные орбитали. Электронодефицитные частицы. Сопряженные кратные связи. Теория кристаллического поля. Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Теория поля лигандов. Комплексные соединения.

Диполь. Дипольный момент связи. Электроотрицательность атомов. Факторы, влияющие на дипольный момент молекулы. Поляризуемость молекул. Поляризация вещества. Диэлектрическая постоянная. Магнитный момент частиц. Парамагнетизм и диамагнетизм.

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов. Модели молекул. Водородная связь. Взаимодействие ионов.

Газы, жидкости, твердые тела, кристаллы. Пространственная решетка. Простейшие ионные, атомные и металлические решетки (решетка хлористого натрия, алмаза, кубические, гранецентрированные и плотноупакованные решетки). Рентгеноструктурный анализ, уравнение Вульфа-Брэгга. Дефекты в реальных кристаллах. Электронная структура кристаллов. Модель свободных электронов в металлах. Зонная теория твердых тел. Металлическая проводимость. Изоляторы и полупроводники. Уровень Ферми. Электронная и дырочная проводимость.

Электромагнитное излучение и вещество. Физическая сущность и информативность методов: электронной спектроскопии, колебательной и вращательной спектроскопии. Магнитной радиоспектроскопии. Электронный парамагнитный резонанс и свободные радикалы. Ядерный магнитный резонанс: химический сдвиг и расщепление сигналов.

2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамические параметры. Теплота и работа. Внутренняя энергия и первое начало термодинамики. Уравнения состояния. Системы: открытые, закрытые и изолированные. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия и второе начало термодинамики. Фундаментальные уравнения Гиббса. Термодинамические потенциалы и характеристические функции. Энтальпия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Направление самопроизвольного процесса и условия равновесия.

Гомогенные и гетерогенные системы. Химические переменные и число независимых реакций. Парциальные молярные величины компонентов. Химические потенциалы. Уравнения Гиббса-Дюгема. Правило фаз Гиббса.

Изохорная и изобарная теплоемкости. Температурная зависимость термодинамических свойств вещества. Третье начало термодинамики и абсолютные значения энтропии веществ. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Тепловые эффекты реакций. Энтальпии образования химических соединений. Стандартные состояния. Закон Гесса. Определение теплоты реакции из теплот сгорания. Расчет энтальпии реакций из термодинамических свойств веществ. Закон Кирхгофа.

Уравнения состояния и термодинамический потенциал идеального газа. Стандартный термодинамический потенциал реального газа и летучесть. Фазовое равновесие в однокомпонентной системе, уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

системах. Равновесные составы пара и жидкости. Диаграммы состояния. Законы Гиббса–Коновалова. Разделение веществ путем перегонки.

7. Представления о строении растворов электролитов (М. Фарадей, С. Аррениус). Значение теории Аррениуса. Теория Дебая и Хюккеля. Электролитическая диссоциация. Степень электролитической диссоциации. Механизм диссоциации. Равновесия в растворах электролитов. Кажущаяся степень диссоциации. . Ионная сила. Активность (Льюис). Коэффициент активности. Гидратация ионов в растворе. Факторы, определяющие степень диссоциации Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза. Основные случаи гидролиза. Совместный гидролиз двух солей.

Удельная и эквивалентная электропроводности. Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Зависимость подвижностей, эквивалентной электропроводности и чисел переноса от концентрации. Понятие электрохимического потенциала и условие электрохимического равновесия на границе раздела фаз. Равновесные электрохимические цепи и их ЭДС. Формула Нернста и уравнение Гиб-

бса–Гельмгольца. Применение метода ЭДС для определения термодинамических величин химических реакций.

8. Кислоты и основания (теория Аррениуса, Бренстеда, Льюиса). Протолиз. Протолитические равновесия в растворах слабых электролитов. Закон разбавлений Оствальда. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели. Буферные растворы, их действие. Буферная емкость.

9. Гетерогенные системы. Гетерогенные равновесия. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса и его вывод. Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Диаграмма состояния воды.

Произведение растворимости и растворимость. Солевой эффект. Реакции обмена в растворах электролитов. Разрушение комплексов и растворение осадков.

10. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Окислители и восстановители. Классификация ОВР. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Уравнивание окислительно-восстановительных реакций ионно-электронным методом.

Окислительно-восстановительный потенциал как количественная характеристика редокс-системы. Электрохимический ряд напряжений металлов. Стандартные редокс-потенциалы и методы их определения. Определение направления протекания редокс-реакций в стандартных условиях. Зависимость редокс-потенциалов от концентрации, температуры, pH. Влияние комплексообразования на редокс-потенциалы. Электролиз. Схемы процессов на электродах при электролизе расплавов и растворов. Последовательность разряда на электродах катионов и анионов. Законы Фарадея.

11. Комплексные соединения (КС). Координационная теория Вернера, теория поля лигандов. Классификация, номенклатура и изомерия КС. Диссоциация КС в водных растворах. Константы нестойкости и устойчивости. Образование и разрушение КС. Примеры типичных комплексообразователей и лигандов. Классификация комплексных соединений: катионные, анионные, нейтральные. Химическая связь в комплексных соединениях. Координационная связь. Донорно-акцепторная и дативная связь. Строение и свойства комплексов. Спектрохимический ряд лигандов. Теория кристаллического поля.

12. Химические реакции, их классификация и механизмы. Радикальные и ионные реакции. Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Определение константы скорости и порядка реакций. Молекулярность элементарных стадий. Интермедиаты, их строение и реакционная способность. Принцип независимости элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Параллельные и последовательные реакции. Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Принцип стационарности Боденштейна. Область его применения. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса и его теоретическая интерпретация. Энергия активации и ее определение на основе экспериментальных данных.

Аналитическая химия

Аналитическая химия и химический анализ. Значение химического анализа в научных исследованиях, промышленности, охране окружающей среды, медицине. Виды анализа. Методы анализа и их

классификация. Методики анализа. Стадии анализа. Основные требования к методике анализа.

Метрологические аспекты анализа. Правильность и воспроизводимость. Способы проверки правильности результатов. Стандартные образцы. Статистическая обработка: расчет доверительных

интервалов по Стьюденту, выявление систематических погрешностей на фоне случайных, сравнение результатов анализа.

Химические методы анализа. Используемые реакции, требования к ним. Управление равновесием аналитических реакций. Принципы, возможности, преимущества и области применения гравиметрического и титриметрического анализа. Классификация титриметрических методов. Понятие об индикаторах, требования к ним. Виды индикаторов. Инструментальный контроль в титриметрии.

Прогнозирование кривых титрования, вид кривых для разных титриметрических методов. Понятие скачка титрования, связь высоты скачка с природой и концентрацией титруемого вещества, а так-

же с условиями титрования. Применение кривых титрования для выбора индикаторов, оценки возможности титрования и решения других задач титриметрического анализа.

Основные теории кислот и оснований. Понятие об автопротолизе. Классификация растворителей. Обобщенные представления о кислых, щелочных и нейтральных средах. Шкала pH. Связь pH и

концентрации растворов кислот и оснований. Состояние вещества в растворе при разных pH. Буферные растворы. Применение кислотно-основных реакций в анализе. Метод нейтрализации.

Важнейшие комплексные соединения, используемые в анализе. Ступенчатый характер комплексообразования в растворе. Дентатность лигандов. Количественные характеристики равновесия комплексообразования: константы устойчивости, закомплексованность. Применение реакций комплексообразования в анализе. Маскирование и маскирующие реагенты. Комплексонометрия. Использование условных констант для определения возможности и поряд-

ка титрования металлов комплексонометрически. Применение редокс-процессов в анализе. Предсказание их направления в стандартных и реальных условиях. Важнейшие окислители и восстановители, используемые в анализе. Способы направленного изменения силы окислителей и восстановителей. Редокс-процессы в титриметрическом анализе.

Понятие об аналитическом сигнале. Фон. Связь сигнала с концентрацией определяемого компонента. Пределы обнаружения в разных методах анализа. Статистическая оценка и

способы снижения предела обнаружения. Способы расчета концентрации по величине аналитического сигнала в инструментальных методах.

Обзор и сопоставление возможностей электрохимических методов анализа. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Использование ион-селективных электродов. Полярографический анализ. Предельный диффузионный ток, его связь с концентрацией определяемого вещества. Потенциал полуволны как качественная характеристика растворенного вещества. Инверсионная вольтамперометрия.

Обзор и сопоставление возможностей разных оптических методов. Спектры поглощения и излучения атомов. Атомно-эмиссионный спектральный анализ. Способы атомизации и возбуждения пробы. Способы регистрации атомных спектров. Идентификация элементов по положению спектральных линий. Связь интенсивности излучения и концентрации элемента. Атомно-абсорбционный спектральный анализ.

Спектры поглощения молекул в видимой, УФ- и ИК-области. Использование спектров поглощения для установления структуры молекул, идентификации веществ, выбора условий количественного определения веществ. Количественные характеристики поглощения света, их взаимосвязь. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Молярный коэффициент светопоглощения как показатель чувствительности метода. Анализ по собственному светопоглощению и с помощью фотометрических реакций. Масс-спектрометрический метод анализа. Общие представления.

Обзор методов разделения и концентрирования. Экстракция как аналитический метод. Количественные характеристики процесса экстракции: коэффициент распределения, степень извлечения, коэффициент обогащения. Факторы, влияющие на степень извлечения при однократной экстракции. Кратность экстракции. Экстракционные реагенты. Хроматография. Общие принципы и аналитические возможности метода. Классификация хроматографических методов по механизмам распределения; по применяемым фазам; по техническим приемам. Вид хроматограмм и параметры пика. Критерии разделения веществ в хроматографическом анализе, селективность и эффективность. Идентификация компонентов смеси в хроматографическом анализе. Количественный анализ по хроматограммам: метод абсолютной калибровки, метод внутреннего стандарта, метод нормализации. Схема газового хроматографа. Схема жидкостного хроматографа. Принцип и особенности ионной хроматографии. Детекторы в ГЖХ и ВЭЖХ. Основные виды неподвижных фаз для хроматографии. Принцип и схема капиллярного зонного электрофореза.

Литература

1. . **Карапетьянц М.Х.** Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов . - 3-е изд.,стер. - М.: Химия, 1994. - 592с.: ил. - (Для высшей школы). - Предм.указ.:с.581.-Прил.
2. **Глинка Н.Л.** Задачи и упражнения по общей химии: Учеб.пособие для вузов / - Изд.испр. - М.: Интеграл-Пресс, 2004. - 240с.: ил. - Прил.:с.221.
3. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов / Ахметов Наиль Сибгатович. - 4-е изд.,испр. - М.: Высшая школа, **2002**. - 744с.: ил. -
4. **Основы аналитической химии:** Учебник для вузов: В 2 кн. Кн.1 и 2 : Методы химического анализа /. - 2-е изд.,перераб.и доп. - М.: Высшая школа, 2000. - 496с.: ил. - Лит.:с.482.-Предм.указ.:с.486. -

5. **Дорохова Е.Н.** Задачи и вопросы по аналитической химии: Учеб.пособие для вузов /. - М.: Мир, 2001. - 267с.: ил. - Лит.:с.355..
6. **Систематические и случайные погрешности химического анализа:** Учебное пособие для вузов /; Под ред. М.С.Черновьянц. - М.: Академкнига, 2004. - 160с.: ил. - Лит.:с.142.-Прил.:с.145. -
7. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач / Васильев В.П. - М.: Дрофа, 2004. - 320с..
8. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум / Васильев В.П. - М.: Дрофа, 2004. - 416с. -
- 9.**Отто М.** Современные методы аналитической химии / Отто М.; Пер.с нем. А.В.Гармаша. - 2-е изд.,испр. - М.: Техносфера, 2006. - 416с.: ил. -
10. **Пентин Ю.А.** Физические методы исследования в химии: Учебник для вузов (гриф). - М.: Мир, 2006. - 683с.: ил. - (Методы в химии). - с.657
- 11 **Шмидт В.** Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / - : Техносфера, 2007. - 368с.
12. **Ярославцев А.Б.** Основы физической химии: Учеб.пособие для вузов / - 2-е изд. - М.: Научный мир, 2000. - 232с.: ил.
13. **Основы физической химии. Теория и задачи:** Учебное пособие для вузов /. - М.: Экзамен, 2005. - 480с.: ил.
14. **Байрамов В.М.** Основы химической кинетики и катализа: Учебное пособие для вузов (гриф) - М.: Академия, 2003. - 256с.: ил. - - Лит.:с.242.-
15. **Байрамов В.М.** Химическая кинетика и катализ: Примеры и задачи с решениями: Учебное пособие для вузов (гриф) / - : Академия, М. - 256с.:
15. **Романовский Б.В.** Основы химической кинетики: Учебник (гриф) / - М.: Экзамен, 2006. - 415с.: ил. - (Учебник для вузов). - Лит.:с.414.
17. **Дамаскин Б.Б.** Электрохимия : Учебник для вузов (гриф) - 2-е изд.,испр.и перераб. - М.: КолосС: Химия, 2006. - 672с.: ил.. -

Программа утверждена на заседании кафедры химии, новых технологий и материалов
13 февраля 2009 г.