

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента РФ Б.Н. Ельцина»
Химико-технологический институт

Утверждаю
Директор ХТИ _____ В.Л. Русинов
« ___ » _____ 2016 г.

ПРОГРАММА
вступительных испытаний по программам магистерской подготовки по
направлению 18.04.01 – Химическая технология

Екатеринбург
2016

Введение

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы химической технологии, ее теоретические основы (строение вещества, термодинамика и кинетика), химию элементов, свойства и методы синтеза основных классов соединений, а также методы их исследования.

Программа разработана для магистерских программ:

- Электрохимический синтез материалов и защита от коррозии (разделы 1, 4, 5);
- Химическая технология органических материалов и биологически активных веществ (разделы 1, 2, 3);
- Химическая технология природных энергоносителей, продуктов нефтехимии и полимеров (разделы 1, 2, 3, 6);
- Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов (разделы 1, 2, 3, 6)
- Химическая технология материалов электроники, сенсорной аналитики и неорганических веществ (разделы 4,5);

Раздел 1. Аналитическая химия

1. Общие вопросы

Предмет аналитической химии. Цели и особенности аналитической химии и аналитической службы. Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, значение для общества. Основные этапы развития. Аналитические задачи: обнаружение, идентификация, определение веществ.

Химические, физические и биологические методы аналитической химии. Методы обнаружения, идентификации, разделения и концентрирования, определения; гибридные и комбинированные методы. Методы прямые и косвенные.

Основные характеристики методов определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность. Метод и методика.

Виды химического анализа: изотопный, атомный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый. Макро-, микро-, ультрамикрoанализ. Локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный (полевой).

2. Методы анализа

2.1. Химические методы

2.1.1. Теоретические основы

Использование законов термодинамики и кинетики для описания и управления реальными гомогенными и гетерогенными системами.

Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, стандартный и формальный потенциалы, степень образования (молярная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов. Буферные системы.

Кислотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий. Влияние свойств растворителей; их классификация. Константы кислотности и основности. Функция Гаммета. Буферные растворы.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Методы определения состава комплексных соединений и расчета констант устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Примеры использования комплексов.

Окислительно-восстановительное равновесие. Обратимые и необратимые реакции. Уравнение Нернста. Смешанный потенциал. Методы измерения потенциалов. Константы равновесия. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Каталитические,

автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции. Примеры аналитического использования.

Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость - твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Коллоидные системы. Загрязнения и условия получения чистых осадков.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов.

2.1.2. Гравиметрические методы

Сущность, значение, достоинства и ограничения прямых и косвенных гравиметрических методов. Требования, предъявляемые к осадкам. Важнейшие неорганические и органические осадители. Аналитические весы.

2.1.3. Титриметрические методы

Сущность и классификация. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

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

Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Предварительное окисление и восстановление определяемых соединений. Краткая характеристика различных методов.

Комплексометрическое титрование. Сущность. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Практическое использование.

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

2.1.4. Кинетические методы

Сущность методов. Дифференциальный и интегральный варианты. Каталитический и некаталитический варианты. Методы определения концентрации индикаторных веществ. Чувствительность, избирательность и точность, области применения.

2.1.5. Биохимические методы

Сущность методов. Ферментативные индикаторные реакции. Химическая природа и структура ферментов. Имобилизованные ферменты. Биосенсоры и ферментные электроды. Сущность иммунных методов. Методы регистрации аналитического сигнала в биохимических и иммунных методах. Чувствительность, избирательность и точность методов. Области применения.

2.1.6. Электрохимические методы. Теоретические основы

Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Поляризационная кривая. Классификация методов.

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Ионметрия: возможности метода и ограничения. Типы ионселективных электродов и их характеристики. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами.

Кулонометрия. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества.

Вольтамперометрия. Характеристики вольтамперограмм, используемые для изучения и определения органических и неорганических соединений. Метрологические характеристики различных вариантов полярографии, возможности и ограничения методов. Инверсионная вольтамперометрия и ее применение в анализе. Прямые и косвенные вольтамперометрические методы.

Кондуктометрия. Прямая низкочастотная кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Использование кондуктометрических датчиков в хроматографии и других методах анализа.

2.2. Физические методы

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем.

2.2.1. Методы атомной оптической спектроскопии. Теоретические основы

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

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

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения. Пламенная атомизация. Характеристики пламен и их выбор. Электротермическая атомизация. Типы электротермических атомизаторов. Способы подготовки пробы. Помехи: химические и физические. Коррекция помех. Чувствительность и избирательность. Примеры использования.

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

2.2.2. Методы рентгеновской и электронной спектроскопии. Методы рентгеноспектрального анализа (РСА)

Классификация эмиссионных методов РСА. Закон Мозли. Качественный и количественный анализ. Матричные эффекты. Типы рентгеновских спектрометров. Сравнительная характеристика методов. Практическое применение.

Абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Принцип метода, применение.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Оже-электронная спектроскопия. Основы методов. Практическое применение.

2.2.3. Методы молекулярной оптической спектроскопии. Теоретические основы

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

Спектрофотометрия. Способы определения концентрации веществ. Анализ многокомпонентных систем. Спектроскопия отражения. Достоинства и ограничения методов. Практическое применение.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Качественный и количественный анализ.

ИК- и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Колебательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Особенности анализа проб в различном агрегатном состоянии.

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

2.2.4. Методы масс-спектрометрии

Способы масс-спектрального анализа, регистрация и интерпретация спектров. Качественный и количественный анализ. Метод изотопного разбавления. Хромато-масс-спектрометрия.

2.2.5. Резонансные спектроскопические методы

Магнитно-дипольные переходы. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. ЯМР-спектроскопия; применение для идентификации соединений. ЭПР-спектроскопия. Применение в анализе.

2.2.6. Ядерно-физические и радиохимические методы

Элементарные частицы. Основные виды радиоактивного распада и ядерных излучений.

Активационный анализ. Нейтронно-активационный анализ. Активация заряженными частицами. Гамма-активационный анализ. Метрологические характеристики. Практическое применение.

Радиохимические методы: методы радиоактивных индикаторов и изотопного разбавления. Общая характеристика и применение.

2.2.7. Методы локального анализа и анализа поверхности

Классификация; физические основы. Достоинства и области применения. Особенности пробоотбора и пробоподготовки. Примеры использования.

2.3. Биологические методы

Сущность методов, их преимущества и ограничения. Индикаторные организмы, их типы. Аналитический сигнал и способы его регистрации. Определение физиологически неактивных соединений (химико-биологические методы). Метрологические характеристики. Области применения.

2.4. Хроматографические методы

2.4.1. Теоретические основы

Основные понятия. Теория равновесной хроматографии. Уравнение Ван-Деемтера. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Способы осуществления хроматографического процесса. Особенности капиллярных колонок. Способы элюирования веществ. Детекторы. Классификация хроматографических методов.

2.4.2. Газовая хроматография. Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография

Сущность метода. Изотермы адсорбции. Требования к газам-носителям и адсорбентам. Примеры используемых адсорбентов. Химическое и адсорбционное модифицирование поверхности адсорбента. Влияние температуры на удерживание и разделение. Газовая хроматография с программированным подъемом температуры. Детекторы. Примеры применения.

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

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

Сверхкритическая флюидная хроматография. Сущность, особенности, применение.

2.4.3. Жидкостная хроматография. Высокоэффективная жидкостная хроматография

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

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

Ионная хроматография. Особенности метода. Двухколоночный и одноколоночный варианты метода. Сорбенты. Детекторы. Примеры применения.

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

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

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

Тонкослойная хроматография. Сущность метода и области применения.

2.5. Другие методы разделения и концентрирования

Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Термодинамические и кинетические характеристики разделения и концентрирования. Классификация методов. Сочетание разделения и концентрирования с методами определения. Принципы выбора метода.

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

Экстракция. Сущность метода. Закон распределения. Основные количественные характеристики. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Классы экстрагентов.

Осаждение и соосаждение.

Электрохимические методы. Классификация. Электровыделение, цементация, электрофорез, изотахофорез.

3. Метрология и хеометрика

3.1. Метрологические основы химического анализа

Аналитический сигнал. Результат анализа как случайная величина. Погрешности, способы их классификации, основные источники погрешностей.

Систематические погрешности в химическом анализе. Правильность и способы проверки правильности. Законы сложения погрешностей. Релятивизация, контрольный опыт. Рандомизация.

Случайные погрешности в химическом анализе. Генеральная и выборочная совокупности результатов химического анализа. Закон нормального распределения результатов анализа, его проверка. Распределение Пуассона. Статистика малых выборок. Воспроизводимость. Статистические критерии: математическое ожидание (генеральное среднее) и генеральная дисперсия случайной величины, выборочное среднее, дисперсия, стандартное отклонение, доверительная вероятность и доверительный интервал. Сравнение двух (критерий Фишера) и нескольких (критерии Бартлера, Кокрена) дисперсий. Сравнение двух (критерий Стьюдента) и нескольких (критерий Фишера) средних результатов химического анализа.

Чувствительность. Коэффициент чувствительности. Предел обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний, их статистическая оценка. Погрешности отдельных стадий анализа и конечного результата. Применение дисперсионного анализа для оценки погрешностей отдельных стадий и операций химического анализа. Проверка значимости выборочного коэффициента корреляции. Использование корреляционного анализа для проверки независимости двух аналитических методик.

Применение регрессионного анализа для построения градуировочных зависимостей. Нахождение содержания вещества по градуировочной зависимости, статистическая оценка результата. Математическое планирование и оптимизация аналитического эксперимента с использованием дисперсионного и многомерного регрессионного анализа. Стандартные образцы. Аттестация и стандартизация методик. Аккредитация аналитических лабораторий.

3.2. Компьютерные методы в аналитической химии

Пути использования ЭВМ в аналитической химии. Многомерные данные в химическом анализе. Первичная обработка данных. Коррелированные данные; понятие об анализе главных компонент (факторном анализе). Многомерные регрессия и градуировка.

Понятие о методах классификации и распознавания образов, кластерном анализе. Построение и использование нелинейных градуировочных зависимостей. Фурье-преобразование, его использование для фильтрации шумов и снижения пределов обнаружения. Расчеты химических равновесий.

4. Автоматизация анализа

Автоматизация лабораторного анализа и производственного контроля, периодического, дискретного анализа и непрерывного анализа в потоке. Автоматизированные приборы, системы и комплексы, автоматы-анализаторы для лабораторного и производственного анализа, роботы. Примеры современных высокоэффективных аналитических приборов-автоматов. Проточно-инжекционный анализ.

5. Анализ конкретных объектов

5.1. Аналитический цикл и стадии анализа

Выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка пробы (разложение, разделение, концентрирование и другие операции), получение аналитической формы, измерение аналитического сигнала, обработка результатов измерений.

5.2. Пробоотбор и пробоподготовка

Представительность пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава; средних проб твердых, жидких и газообразных веществ; токсичных и радиоактивных проб. Основные операции перевода пробы в форму, удобную для анализа.

5.3. Основные объекты. Геологические объекты

Анализ силикатов, карбонатов, железных и полиметаллических руд. *Металлы, сплавы и продукты металлургической промышленности* (анализ черных, цветных, редких, благородных металлов и их сплавов). *Материалы атомной промышленности* (определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов и осколков деления. *Неорганические соединения.* Анализ минеральных удобрений, неорганических веществ высокой чистоты. *Органические вещества* (природные и синтетические, элементоорганические, полимеры, продукты нефтепереработки, белки, жиры, углеводы; пестициды). Элементный анализ органических веществ.

Химические и физические методы функционального анализа. Молекулярный анализ органических объектов. Анализ высокомолекулярных веществ, органических материалов.

Биологические и медицинские объекты. Санитарно-гигиенический контроль. Клинический анализ. *Пищевые продукты.* Определение основных компонентов и примесей.

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

Специальные объекты: токсичные и радиоактивные, взрывчатые и легковоспламеняющиеся вещества, газы, космические и археологические объекты.

Раздел 2. Органическая химия

I. Закономерности строения и реакционного поведения органических соединений

1. Химическая связь и строение органических соединений

1.1. Современные представления о природе химической связи.

Электронные представления о природе связей. Типы связей в органической химии. Гибридизация атомов углерода и азота. Электронные эффекты. Электроотрицательность атомов и групп.

Основные положения квантовой химии. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантово-химические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри—Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы *ab initio*. Метод функционала плотности (DFT). Компромиссные подходы.

Теория возмущений МО. Возмущения первого и второго порядков. Индексы реакционной способности. Метод граничных орбиталей. Зарядовый и орбитальный контроль органических реакций.

Понятие о резонансе (сопряжении) в классической и квантовой химии. Сопряжение в методе МО Хюккеля. Концепция ароматичности. Правило Хюккеля. Мезоионные соединения. Антиароматичность.

1.2. Стереохимия. Пространственное строение органических молекул. Пространственное взаимодействие несвязанных атомов и групп, ван-дер-ваальсовы радиусы.

Понятие о конформации молекулы. Вращение вокруг связей: величины и симметрия потенциальных барьеров. Факторы, определяющие энергию конформеров. Влияние эффектов сопряжения на стабильность конформеров. Номенклатура конформеров. Угловое напряжение и другие типы напряжения в циклических системах. Средние циклы и трансаннулярные взаимодействия. Инверсия циклов и азотсодержащих соединений.

Связь конформации и реакционной способности. Принцип Кертина—Гаммета. Стерический и стереоэлектронный контроль реакций. Стереоселективность и стереоспецифичность.

Пространственное строение этиленовых и диеновых систем. Номенклатура геометрических изомеров. Конформация диенов и триенов. Атропоизомерия.

Энантиомерия. Асимметрия и хиральность. Эквивалентные, энантиотопные и диастереотопные группы; их проявление в химическом поведении молекул в хиральных и ахиральных средах и спектрах ЯМР. Номенклатура оптических антиподов. Неуглеродные атомы как центры хиральности.

Способы получения и разделения энантиомеров. Оптическая чистота и методы ее определения. Определение абсолютной и относительной конфигурации. Понятие о дисперсии оптического вращения и круговом дихроизме.

2. Общие принципы реакционной способности

2.1. Классификация реакций по типу образования и разрыва связей в лимитирующей стадии, по типу реагента и по соотношению числа молекул реагентов и продуктов.

Теория переходного состояния. Гиперповерхность потенциальной энергии, координата и энергетический профиль реакции. Термодинамические параметры активации. Кинетические уравнения основных типов реакций. Методы экспериментального изучения кинетики и механизмов реакций. Метод стационарного состояния (принцип Боденштейна). Постулат Хэммонда.

Эмпирический (экстратермодинамический) подход к реакционной способности. Корреляционные уравнения, принцип линейности свободных энергий Гиббса. Уравнения Гаммета и Тафта. Связь параметров корреляционных уравнений с механизмом реакций.

Принцип ЖМКО; его обоснование на основе теории возмущений МО.

2.2. Количественная теория кислот и оснований. Кислоты Бренстеда и Льюиса. Кислотно-основное равновесие. Понятие рН. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Уравнение Бренстеда. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Суперкислоты. Функции кислотности. Постулат Гаммета.

2.3. Влияние среды на скорости и равновесие органических реакций. Специфическая и неспецифическая (универсальная) сольватация. Клеточный эффект. Водородная связь. Классификация и шкалы параметров растворителей. Влияние сольватации на скорость и равновесие органических реакций. Уравнения Уинстейна и Грюнвальда, Коппеля-Пальма. Кислотность и основность в газовой фазе.

Ассоциация ионов. Типы ионных пар и доказательства их существования. Влияние ассоциации ионов на их реакционную способность. Уравнение Акри.

Межфазный катализ. Краун-эфиры, криптанды, поданды, катализаторы межфазного переноса. Понятие о супрамолекулярной химии.

2.4. Основные типы интермедиатов.

Карбениевые ионы (карбокатионы). Генерация карбокатионов в растворах и в газовой фазе. Влияние структурных и сольватационных факторов на стабильность карбокатионов. Строение карбокатионов. Понятие о неклассических ионах. Основные типы реакций карбокатионов и области их синтетического использования. Скелетные перегруппировки и гидридные сдвиги в карбокатионах.

Карбанионы и СН-кислоты. Влияние структурных и эффектов среды на стабилизацию карбанионов. Основные реакции карбанионов, анионные перегруппировки. Амбидентные и полиидентные анионы. Карбены. Электронная структура, синглетное и триплетное состояние карбенов. Методы генерации карбенов и использование их в органическом синтезе. Нитрены, их генерация, строение и свойства.

Свободные радикалы и ион-радикалы. Методы генерирования радикалов. Электронное строение и факторы стабилизации свободных радикалов. Типы стабильных свободных радикалов. Основы методов ЭПР и ХПЯ. Катион- и анион-радикалы. Методы генерирования и свойства. Основные реакции ион-радикалов. Комплексы с переносом заряда.

3. Основные типы органических реакций и их механизмы

3.1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_N1 и S_N2 , смешанный ионно-парный механизм. Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции. Анхимерное содействие и синергетическое ускорение, участие соседних групп, перегруппировки в ходе нуклеофильного замещения. Корреляционные уравнения Суэйна—Скотта и Эдвардса.

3.2. Нуклеофильное замещение при кратной углерод-углеродной связи и в ароматическом ядре. Типичные механизмы нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридного атома углерода. Винильный катион. Моно- и бимолекулярные процессы нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Катализ переходными металлами. Нуклеофильное замещение в нитропроизводных бензола. Нуклеофильное замещение водорода (викариозное замещение). Комплексы Мейзенгеймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кине-замещение.

3.3. Электрофильное замещение у атома углерода. Механизмы замещения S_E1 , S_E2 , S_{Ei} . Нуклеофильный катализ электрофильного замещения. Влияние структуры субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакций. Замещение у олефинового атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации и их молекулярно-орбитальная интерпретация. Электрофильное замещение других групп, кроме водорода. Ипсо-замещение. Кинетические изотопные эффекты.

3.4. Реакции элиминирования (отщепления). Механизмы гетеролитического элиминирования $E1$ и $E2$. Стереoeлектронные требования и стереоспецифичность при $E2$ -элиминировании. Термическое син-элиминирование.

3.5. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям. Электрофильное присоединение. Сильные и слабые электрофилы, механизм и стереохимия присоединения, регио- и стереоселективность реакций. Присоединение к сопряженным системам. Катионная полимеризация олефинов. Нуклеофильное присоединение по кратным связям $C=C$. Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции. Реакция Михаэля. Анионная полимеризация олефинов.

3.6. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе: присоединение оснований, включая карбанионы, металлорганических соединений. Реакция Анри. Кислотный и основной катализ присоединения. Енолизация альдегидов и кетонов. Механизм этерификации кислот и получение ацеталей. Конденсации карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных. Нуклеофильное присоединение к альд- и кетиминам и карбоний-иммониевым ионам (реакция Манниха).

3.7. Перегруппировки в карбокатионных интермедиатах. Классификация перегруппировок: пинаколиновая и ретропинаколиновая, перегруппировка Демьянова.

Перегруппировка Вагнера—Мейервейна. Перегруппировки с миграцией к атому азота (Гофмана, Курциуса, Бекмана). Реакция Байера—Виллигера.

3.8. *Радикальные и ион-радикальные реакции* присоединения, замещения и элиминирования. Цепные радикальные реакции. Полимеризация, теломеризация, реакции автоокисления. Ингибиторы, инициаторы и промоторы цепных реакций. Редокс-реакции. Электросинтез органических соединений.

3.9. *Согласованные реакции*. Концепция сохранения орбитальной симметрии и правила Вудворда—Гофмана. Электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки. Перициклические реакции (2+2) и (2+4)-циклоприсоединения. 1,3-диполярное циклоприсоединение.

II. Синтетические методы в органической химии и химические свойства соединений

1. Алканы

1.1. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литийдиалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (Кольбе), восстановление карбонильных соединений.

1.2. Реакции алканов: галогенирование, сульфохлорирование. Селективность радикальных реакций и относительная стабильность алкильных радикалов. Термический и каталитический крекинг. Ионные реакции алканов в суперкислых средах (дейтериевый обмен и галогенирование).

1.3. Циклоалканы. Методы синтеза и строение циклопропанов, циклобутанов, циклопентанов и циклогексанов. Синтез соединений со средним размером цикла (ацилоиновая конденсация). Типы напряжения в циклоалканах и их подразделение на малые, средние и макроциклы. Конформационный анализ циклогексана, моно- и дизамещенных циклогексанов; аксиальные и экваториальные связи. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность в ряду производных циклогексана на примере реакций замещения, отщепления и окисления. Реакции расширения и сужения циклов при дезаминировании первичных аминов (Демьянов). Сужение цикла в реакции Фаворского (\square -галогенциклоалканы).

2. Алкены

2.1. Методы синтеза: элиминирование галогеноводородов из алкилгалогенидов, воды из спиртов. Синтез алкенов из четвертичных аммониевых солей (Гофман), N-окисей третичных аминов (Коуп). Стереоселективное восстановление алкинов. Стереоселективный синтез *цис*- и *транс*-алкенов из 1,2-диолю (Кори, Уинтер). Региоселективный синтез алкенов из тозилгидразонов (Шапиро). Реакция Виттига как региоспецифический метод синтеза алкенов. Основания, используемые в реакции. Стабилизированные и нестабилизированные илиды. Стереохимия реакции. Хемоселективность реакции Виттига. Получение эфиров алкилфосфоновых кислот (Михаэль—Арбузов) и их использование в синтезе алкенов (вариант Виттига—Хорнера—Эммонса). Область применения реакции.

2.2. Реакции алкенов: электрофильное присоединение галогенов, галогеноводородов, воды. Процессы, сопутствующие A_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрокси- и алкоксимеркурирование. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора. Региоспецифические гидроборирующие агенты. Превращение борорганических соединений в алканы, спирты, алкилгалогениды. Окисление алкенов до оксиранов (Прилежаев). Понятие об энантиомерном эпоксилировании алкенов по Шарплесу (в присутствии изопропилата титана и эфира L-(+)-винной кислоты). *Цис*-гидроксилирование алкенов по Вагнеру ($KMnO_4$) и Криге (OsO_4). Окисление алкенов галогеном в присутствии солей серебра: *цис*-(Вудворт) и *транс*-(Прево) гидроксилирование. Радикальные реакции алкенов: присоединение бромистого водорода по Харашу, сероводорода и тиолов. Аллильное галогенирование по Циглеру. Внутримолекулярная радикальная циклизация β -галогеналканов при действии

трибутилоловогидрида. Гетерогенное гидрирование: катализаторы, каталитические яды. Гидрогенолиз связей углерод-гетероатом. Гомогенное гидрирование: катализаторы, механизм. Региоселективность гомогенного гидрирования. Присоединение синглетных и триплетных карбенов к алкенам. Карбеноиды, их взаимодействие с алкенами.

3. Алкины

3.1. Методы синтеза: отщепление галогеноводородов из дигалогенидов, реакция 1,2-дигидразонов с оксидом ртути (II) и тетраацетатом свинца. Усложнение углеродного скелета алкинов: реакции ацетиленидов натрия и меди, магнийорганических производных алкинов. Конденсация алкинов-1 с кетонами и альдегидами (Фаворский, Реппе).

3.2. Реакции алкинов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (Кучеров). Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительная конденсация терминальных алкинов в присутствии солей меди.

4. Алкадиены

4.1. Методы синтеза 1,3-диенов: дегидрирование алканов, синтез Фаворского—Реппе, кросс-сочетание на металлокомплексных катализаторах.

4.2. Реакции 1,3-диенов: галогенирование и гидрогалогенирование, 1,2- и 1,4-присоединение. Реакция Дильса—Альдера с алкенами и алкинами, ее типы: карбо-реакция, гетеро-реакция. Диены и диенофилы. *o*-хинодиметаны в качестве диенов. Катализ в реакции Дильса-Альдера. Стереохимия реакции. Региоселективность [4+2]-циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Ретро-реакция Дильса—Альдера. Применение силоксидиенов в синтезе алициклов и гетероциклов.

5. Спирты и простые эфиры

5.1. Методы синтеза одноатомных спиртов: из алкенов, карбонильных соединений, сложных эфиров и карбоновых кислот.

5.2. Реакции одноатомных спиртов: замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген (под действием галогеноводородов, галогенидов фосфора и хлористого тионила). Реагенты регио- и стереоселективного замещения (комплексы трифенилфосфина с галогенами и четыреххлористым углеродом). Дегидратация спиртов. Окисление первичных и вторичных спиртов. Реагенты окисления на основе соединений хрома (VI), диоксида марганца и диметилсульфоксида (методы Моффета и Сверна).

5.3. Методы синтеза и реакции двухатомных спиртов. Окислительное расщепление 1,2-диолов (иодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.

5.4. Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.

5.5. Реакции простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами.

5.6. Гидропероксиды. Краун-эфиры, их получение и применение в синтезе.

5.7. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

6. Альдегиды и кетоны

6.1. Методы получения альдегидов и кетонов: из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), алкинов (гидроборирование), на основе металлорганических соединений. Ацилирование и формилирование аренов.

6.2. Реакции альдегидов и кетонов: присоединение воды, спиртов, тиолов. 1,3-Дитианы и их использование в органическом синтезе. Обращение полярности С=О-группы. Получение бисульфитных производных и циангидринов. Взаимодействие альдегидов и кетонов с илидами фосфора (Виттиг) и серы. Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Перегруппировка Бекмана. Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлорганическими соединениями. Енамины, их алкилирование и ацилирование. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов как метод усложнения углеродного скелета. Направленная альдольная конденсация разноименных альдегидов с использованием литиевых и кремниевых эфиров енолов. Конденсация альдегидов и кетонов с малоновым эфиром и другими соединениями с активной

метиленовой группой (Кневенагель). Аминометилирование альдегидов и кетонов (Манних). Бензоиновая конденсация. Конденсация с нитроалканами (Анри). Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов, реагенты восстановления. Дезоксигенирование альдегидов и кетонов: реакции Клемменсена и Кижнера—Вольфа. Окисление альдегидов, реагенты окисления. Окисление кетонов надкислотами по Байеру—Виллигеру.

6.3. α , β -непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов. Реакция 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование α , β -непредельных кетонов. Сопряженное присоединение енолятов и енаминов к α , β -непредельным альдегидам и кетонам (Михаэль). Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Реакции анелирования. Вариант Робинсона. Использование хлоркетонных и производных оснований Манниха. \square -силилированные винилкетоны (Сторк) и енамины в реакциях анелирования.

7. Карбоновые кислоты и их производные

7.1. Методы синтеза кислот: окисление первичных спиртов и альдегидов, алкенов, алкинов, алкилбензолов, гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот, синтез на основе металлорганических соединений, синтезы на основе малонового эфира.

7.2. Реакции карбоновых кислот: галогенирование по Гелю-Фольгардту-Зелинскому, пиролитическая кетонизация, электролиз по Кольбе, декарбокислирование по Хундиккеру.

7.3. Методы получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, нитрилов, амидов. Кетены, их получение и свойства.

7.4. Реакции производных карбоновых кислот: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, металлорганические соединения). Восстановление галогенангидридов до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие галогенангидридов с диазометаном (реакция Арндта-Эйстера). Восстановление сложных эфиров до спиртов и альдегидов, нитрилов – до аминов и альдегидов комплексными гидридами металлов. Малоновая кислота: синтезы с малоновым эфиром, реакция Михаэля, конденсации с альдегидами (Кневенагель). Сложноэфирная и ацилоиновая конденсации. Особенности эфиров двухосновных кислот (образование карбоциклов) в этих реакциях. Сложные эфиры \square -галогенокислот в реакциях Реформатского. Ацетоуксусный эфир и его использование в синтезе.

7.5. Методы синтеза α , β -непредельных карбоновых кислот: дегидратация гидроксикислот, реакции Кневенагеля, Виттига, Перкина (синтез коричных кислот). Реакции присоединения по двойной связи. Бром- и иодо-лактонизация α , β -непредельных карбоновых кислот.

8. Синтетическое использование реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

8.1. Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Нитрование бифенила, нафталина, ароматических аминов и фенола. Получение полинитросоединений. Ипсо-атака и ипсо-замещение в реакциях нитрования. Восстановление нитро-группы в различных условиях.

8.2. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм галогенирования аренов и их производных.

8.3. Сульфирование. Сульфирующие агенты. Кинетический и термодинамический контроль реакции (сульфирование фенола и нафталина). Превращение сульфогруппы.

8.4. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции. Полиалкилирование. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Синтез диарил- и триарилметанов.

8.5. Ацилирование аренов. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Особенности ацилирования фенолов, перегруппировка Фриса. Формилирование по Гаттерману-Коху, Гаттерману и Вильсмейеру. Область применения этих реакций.

9. Нитросоединения и амины

9.1. Нитроалканы. Синтез из алкилгалогенидов. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Конденсация с карбонильными соединениями (Анри). Восстановление в амины. Превращение вторичных нитроалканов в кетоны (Мак-Марри).

9.2. Методы получения аминов: алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса. Синтез аминов с третичным алкильным радикалом (Риттер), взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (Лейкарт).

9.3. Реакции аминов. Алкилирование и ацилирование. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Окисление третичных аминов до N-оксидов, их термолиз (Коуп). Получение нитронов из N,N-диалкилгидроксиаминов. Реакции [3+2]-циклоприсоединения нитронов (образование пятичленных азотистых гетероциклов).

10. Методы синтеза и реакции ароматических гетероциклических соединений

10.1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (Пааль—Кнорр). Синтез пирролов по Кнорру и по Ганчу. Синтез 3,4-дизамещенных тиофенов по Хинсбергу. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Индолл. Синтез производных индола из фенилгидразина и кетонов (Фишер). Синтез индола и его производных из 2-ациламинотолуолов (Маделунг). Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

10.2. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и хинолин. Синтез производных пиридина по Ганчу. Синтез частично гидрированных производных пиридина путем [4+2]-циклоприсоединения (гетеро-реакция Дильса—Альдера). Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру—Миллеру. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-окиси пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием. 2- и 4-метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами.

Раздел 3. Технология органических веществ

1. Теоретические основы органической химии и механизмы реакций органических соединений

Определение понятия «механизм реакции». Факторы, от которых зависит осуществление элементарного акта между реагирующими частицами: электронные (возникновение реакционных центров) и пространственные (доступность реакционных центров).

Квантово-химические расчеты реакционной способности. Анализ реакционной способности органических соединений с помощью методов МО.

Классификация реагентов. Нуклеофильные, электрофильные и радикальные реагенты. Их особенности и основные типы.

Классификация реакций. Классификация по химическому характеру (реакции замещения, присоединения, отщепления, молекулярные перегруппировки) и по характеру изменения связей.

Реакции замещения. Общая характеристика. Особенности ароматических соединений. Правило Хюккеля. Ароматические карбокатионы и карбоанионы. Гетероциклические соединения.

Электрофильное замещение; π - и σ -комплексы. Механизм и кинетика реакций электрофильного замещения.

Ориентация при электрофильном замещении. Влияние заместителей на распределение электронной плотности в основном и переходном состояниях. Относительная константа скорости. Пространственное влияние заместителей.

Нуклеофильное замещение. Особенности нуклеофильного замещения у ненасыщенного и насыщенного атомов углерода. Особенности реакций нуклеофильного замещения в ароматических соединениях. Механизм реакций – мономолекулярный, бимолекулярный (присоединение–отщепление), ариновый, ион-радикальный.

Радикальное замещение. Механизм реакции. Влияние различных факторов. Соотношение изомеров. Образование и устойчивость радикалов. Радикальные реакции, протекающие по цепным механизмам.

Реакции присоединения. Общая характеристика. Реакции нуклеофильного, электрофильного и радикального присоединения. Правило Марковникова и эффект Караша.

Реакции отщепления (элиминирования). Общая характеристика. Бимолекулярное и мономолекулярное отщепление.

2. Методы получения органических соединений

Галогенирование. Прямое галогенирование, основные методы и их сравнительная оценка. Использование галогенводородов, механизм и региоспецифичность реакции.

Применение серо- и фосфорорганических галоидных соединений. Замена атома галогена на другие атомы и группы. Замена на гидроксильную группу, циан-группу и др.

Сульфирование. Введение сульфогруппы в алифатические и ароматические соединения.

Сульфохлорирование. Сульфамиды, их получение и свойства. Сульфаниламидные препараты. Замена сульфогруппы на другие атомы и группы.

Нитрование. Введение нитрогруппы в алифатические и ароматические соединения. Реагенты, условия проведения реакции. Превращения нитрогруппы. Примеры использования реакции нитрования в синтезе биологически активных соединений.

Нитрозирование. Реагенты и условия проведения реакции. Применение реакции нитрозирования, синтез пирамидона и анальгина. Нитрозирование по атому азота. Диазометан и диазопарафины.

Диазотирование. Механизм реакции и условия проведения. Свойства диазосоединений, их анализ. Реакции азосочетания. Использование реакций азосочетания. Превращения диазогруппы. Синтез пиразолонов. Дезаминирование, способ Грисса и новые модификации. Реакция Зандмейера. Замена диазогруппы на другие заместители.

Окисление. Общие закономерности. Реакции окисления по атому углерода. Окисление металлических и метиленовых групп до первичных и вторичных спиртов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот. Наиболее распространенные реагенты, условия проведения реакций.

Реакции окисления и каталитического дегидрирования. Окисление кратных связей углерод–углерод. Реагенты для окисления двойных и тройных связей. Расщепление гликолей. Окислительное расщепление вторичных спиртов и кетонов.

Восстановление. Типы реакций восстановления. Гидрирование. Катализаторы, их получение и свойства. Гидрогенолиз. Образование новых связей при гидрировании.

Реакции восстановления в результате передачи гидрид-иона.

Нуклеофильные гидриды. Комплексные гидриды. Примеры восстановления. Восстановление с помощью металлорганических соединений. Реактивы Гриньяра. Восстановление под действием металлов (Na, Mg, Zn). Условия проведения реакций, механизм, стереохимия.

Окислительно-восстановительные реакции. Реакции Оппенгауэра—Мейервейна—Пондорфа. Условия проведения и механизм. Реакция Канниццаро—Тищенко.

Реакции элементоорганических соединений (ЭОС). Классификация ЭОС. Методы синтеза и свойства. Особенности магний-, цинк-, кадмий-, алюминий-, литийорганических соединений. Использование ЭОС в тонком органическом синтезе. Способы получения ртути-, мышьяк- и фосфорорганических соединений. Их применение в химии биологически активных соединений. Соединения бора. Способы получения и реакции.

Ацилирование. Реакция Фриделя—Крафтса, условия проведения. Примеры использования в химии биологически активных соединений. Формилирование ароматических соединений. Реакция Вильсмейера. Условия проведения, реагенты.

Фосфорилирование. Реакции фосфорилирования при создании моно-, ди- и триэфиров ортофосфорной кислоты. Механизм образования. Возможные побочные реакции. Стратегия синтеза. Методы активации фосфорной кислоты. Хлорфосфатный метод, использование смешанных ангидридов фосфорных кислот, дициклогексилкарбодиимидный метод, реакции с использованием фосфатинов. Достоинства и ограничения методов.

Использование защитных групп в тонком органическом синтезе и химии биологически активных соединений. Защиты C–H-связей в ацетиленовых и ароматических соединениях. Защита N–H связей. Образование новой N–C-связи. Производные уретанового синтеза. Алкильные и арильные производные. Силильные защиты. Защиты гидроксильной группы. Защиты карбоксильной группы. Способы получения различных эфиров, их устойчивость и методы деблокирования. Защита тиолов путем введения защитных групп за счет модификации сульфгидрильного заместителя. Методы защиты альдегидов и кетонов. Защита кратных углерод-углеродных связей.

Реакции конденсации. Типы реакций. Взаимодействие карбонильных соединений с C–N-кислотами. Получение аминокислот по Штреккеру. Альдольно-кетоновая конденсация. Условия проведения. Реакции Кневенагеля, Перкина и др. Синтез глицидных эфиров по Дарзану. Сложноэфирная кляйзеновская конденсация. Реакция Михаэля, использование в химии природных соединений. Реакция Манниха. Реакция Виттига, реагенты, условия проведения, регио- и стереоспецифичность. Реакция Дильса—Альдера. Конденсация Дэкина—Веста, Арндта—Эйстера. Реакция Кнорра. Конденсация Бишлера—Напиральского.

Перегруппировки. Классификация перегруппировок. Реакции, протекающие при образовании заряда, не сопряженного с кратными связями. Миграция углеродного остатка от атома углерода к другому атому углерода.

Нуклеофильные и электрофильные перегруппировки. Образование положительного заряда на атоме углерода за счет поляризации двойной связи, отщепления галогена, гидроксила, diaзогруппы. Положительный заряд на атоме азота, способы образования. Перегруппировки при образовании заряда на кислороде. Перегруппировки аллильного типа. Радикальные, нуклеофильные и электрофильные перегруппировки. Перенос остатка с углерода на углерод, с гетероатома на углерод.

Использование новых реагентов в тонком органическом синтезе. Реагенты на полимерных носителях, их применение и преимущества. Межфазный катализ с использованием гетерофазных реагентов. Краун-эфиры. Примеры использования новых реагентов в химии природных соединений.

3. Принципы технологии органического синтеза

Основные направления развития органического синтеза (ОС) как отрасли. Специфика и системные закономерности этой отрасли. Экологическая характеристика отрасли и ее

отдельных производств. Проблемы, стоящие перед отраслью органического синтеза. Общие подходы к созданию безотходных энергосберегающих производств и перспективы развития последних. Ключевые принципы, используемые при создании безотходных производств и их классификация.

Методологические принципы. Роль системного подхода в создании безотходных производств.

Химические принципы. Создание малостадийных химических производств. Разработка методов получения продуктов из доступного и дешевого сырья. Разработка высокоэффективных процессов. Применение «сопряженных» методов получения продуктов. Разработка технологий, позволяющих достигать высоких конверсий. Совмещение нескольких реакций, направленных на получение одного и того же целевого продукта.

Технологические принципы. Использование рециркуляции по компонентам и потокам. Применение совмещенных процессов. Полнота выделения продуктов из реакционной смеси. Разработка процессов с низким энергопотреблением. Полнота использования энергии системы. Разработка технологии с минимальным расходом воды и использованием ее кругооборота. Полнота использования газовых потоков и очистка газовых выбросов. Применение аппаратов и технологических линий большой единичной мощности. Применение непрерывных процессов. Полнота использования жидких и твердых отходов. Высокая степень автоматизации. Обеспечение высокой надежности и стабильности работы химико-технологической системы.

Организационные принципы. Особенности применения принципов при создании безотходных производств. Необходимость использования полной совокупности принципов (т.е. системного подхода) для оценки эффективности технологии. Понятие предельно эффективной технологии. Экономическое обоснование безотходной технологии. Алгоритм разработки безотходного производства. Последовательность выбора оптимального варианта безотходной технологии.

4. Физико-химические основы процессов органического синтеза

Основы термодинамики химических процессов и фазовых равновесий. Термодинамические закономерности химических и фазовых равновесий для реальных многокомпонентных систем. Характеристические функции, химические потенциалы. Понятие активности и коэффициентов активности, методы их расчета и экспериментального определения для реальных газов и жидкостей (растворов). Принципы расчета фазовых и химических равновесий для реальных многокомпонентных систем и сложных реакций. Закон действия масс. Стехиометрический анализ сложных реакций. Степень завершенности реакции.

Термодинамический анализ важнейших реакций органического синтеза (хлорирования, окисления, гидрирования и дегидрирования, гидратации и дегидратации, этерификации и гидролиза, карбонилирования и алкилирования и др.) и выбор условий их проведения.

Математическое моделирование фазовых равновесий жидкость–пар, жидкость–жидкость, жидкость–жидкость–пар, жидкость–твердое тело. Явления азеотропии, хемиазеотропии и полиазеотропии. Предельные законы фазового равновесия (законы Рауля и Дальтона). Анализ статики многофазных реакционных систем с избирательным обменом с внешней средой. Основные понятия термодинамико-топологического анализа структура диаграмм фазового равновесия.

Кинетика, механизм и катализ органических реакций. Активные частицы (промежуточные соединения) в органическом синтезе. Ионы, радикалы, карбены, ион-радикалы, комплексы металлов, металлоорганические соединения. Основы теории реакционной способности органических соединений. Связь кинетики с термодинамикой. Принцип Белла—Эванса—Поляни. Уравнения Бренстеда, Гаммета, Тафта, Поляни—Семенова. Правила отбора элементарных стадий при выдвижении гипотез о механизме реакций.

Гетеролитические и гомолитические механизмы. Нуклеофильные и электрофильные реакции замещения, присоединения и отщепления в органическом синтезе. Кинетика и механизм этих реакций. Влияние среды. Кислотный и основной катализ в гетеролитических реакциях. Протонные и апротонные кислоты. Промышленные катализаторы. Механизм реакций и особенности кинетики процессов гидратации, дегидратации, алкилирования, полимеризации, гидролиза, этерификации, крекинга.

Радикально-цепные процессы в промышленном органическом синтезе. Механизм, инициаторы, катализаторы, ингибиторы. Кинетические модели реакций хлорирования, окисления, пиролиза и полимеризации.

Металлокомплексный катализ в промышленном органическом синтезе. Строение комплексов металлов. Природа и механизм основных стадий каталитических реакций с участием металлокомплексов. Особенности кинетики реакций в случае металлокомплексного катализа. Катализаторы и механизм реакции карбонилирования метанола, процесса оксосинтеза, процессов окисления олефинов кислородом и гидропероксидами, процессов гидрирования и полимеризации, метатезиса олефинов.

Гетерогенный катализ в промышленном органическом синтезе. Катализ металлами, оксидами и полифункциональными катализаторами. Механизм реакций гидрирования, окисления, окислительного аммонолиза, синтезов из CO и H₂. Влияние процессов массообмена на кинетику гетерогенно-каталитических реакций. Кинетика в условиях кинетической, внешне- и внутренидиффузионных областей. Гетерофазные процессы. Особенности кинетики в случае медленных и мгновенных химических реакций с учетом влияния диффузии.

Теоретические основы построения кинетических моделей сложных многомаршрутных реакций органического синтеза. Теория маршрутов. Методы анализа кинетических данных и математического описания состава продуктов и селективности для сложных реакций: последовательных, параллельных, последовательно-параллельных.

5. Химические реакторы для процессов органического синтеза

Идеальные реакторы. Основные модели реальных реакторов. Экспериментальное определение структуры потоков и набор моделей химического реактора. Классификация химических реакторов. Особенности использования кинетических моделей химического процесса при построении математических моделей реактора. Принципы расчета размеров реакторов, состава продуктов и селективности по кинетическим данным с учетом модели реактора и уравнений теплового баланса.

Выбор типов реакторов с учетом их производительности, селективности реакций, тепловых и кинетических характеристик процесса. Принципы оптимизации параметров процесса по термодинамическим и кинетическим данным, использование экономических критериев оптимальности. Характеристика конструкций, материальных потоков, теплового режима и выбор варианта технологического оформления реакционного узла для основных гомогенных, гетерогенно-каталитических и гетерофазных процессов промышленного органического синтеза. Применение реакторов с псевдооживленным слоем контакта, секционированных аппаратов, оптимизация потоков в реакторах. Вопросы утилизации тепла реакций и горячих потоков, энергетический и эксергетический КПД реакторных установок. Реакторы с совмещением химического и разделительного процессов.

6. Теоретические основы и практика использования разделительных и реакционно-массообменных процессов в промышленности органического синтеза

Научные основы типовых методов очистки сырья от вредных примесей и его осушки. Особенности схем подготовки сырья на примере процессов хлорирования, окисления, гидрирования и др.

Научные основы разделения реальных многокомпонентных смесей методами ректификации, экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, жидкостной экстракции, абсорбции, адсорбции, хемосорбции и др. Принцип перераспределения полей

концентраций между областями разделения. Вопросы выбора экстрагентов, экстрактивных и азеотропных агентов, сорбентов: характеристика их разделяющей способности. Основы статики разделительных процессов. Синтез и анализ технологических схем разделения. Разделение полиазеотропных многокомпонентных гомогенных и расслаивающихся смесей. Кинетика тепло- и массопереноса, моделирование разделительной аппаратуры, методы расчета.

Сравнительная оценка и выбор методов разделения многокомпонентных смесей, технологических схем разделения и аппаратуры для них. Оптимизация процессов разделения и технологических схем. Понятие разделительного комплекса функционального действия. Типовые комплексы и схемы переработки и разделения продуктов основного органического синтеза.

Сопоставление совмещенных и рециркуляционных вариантов оформления реакционно-массообменных процессов. Общая стратегия исследования и разработки реакционно-массообменных процессов. Оценка влияния разделения на степень конверсии и селективность химического превращения. Применение анализа статики для выделения оптимальных вариантов организации реакционно-ректификационных процессов.

Методы очистки сточных вод, отходящих газов в промышленности органического синтеза.

7. Применение ЭВМ при создании, проектировании и управлении производством

Математическое описание процессов химического превращения, кинетических моделей.

Математические модели химических реакторов. Расчет их параметров с помощью ЭВМ.

Математическое моделирование фазовых равновесий жидкость-пар, жидкость-жидкость, жидкость-жидкость-пар, в том числе с химической реакцией.

Моделирование с помощью ЭВМ различных массообменных аппаратов, технологических комплексов. Основы моделирования совмещенных реакционно-ректификационных процессов и аппаратов для их осуществления.

Роль ЭВМ в автоматизации исследований и проектировании технологических установок, а также в управлении ими.

8. Перспективы развития промышленности органического синтеза

Основные концепции развития промышленности органического синтеза. Пути экономии материальных, энергетических и людских ресурсов, снижение капитальных затрат. Решение задач по охране окружающей среды и технике безопасности. Различные способы совмещения, позволяющие решить эти вопросы. Широкое использование принципов создания безотходных технологий при разработке промышленных процессов органического синтеза. Совмещение различных реакций с массообменными процессами, совмещение нескольких реакций, нескольких массообменных процессов и в целях проведения их в одном аппарате. Физико-химические основы и технологические принципы создания направленно-совмещенных реакционно-ректификационных процессов. Способы их организации и оптимизации. Вопросы системного подхода при разработке, проектировании и анализе производств основного органического синтеза. Историческое развитие, современное состояние и перспективы расширения сырьевой базы органического синтеза. Пути совершенствования производств олефинов, ароматических углеводородов, ацетилена, оксида углерода и др.

Историческое развитие, современное состояние, перспективы и пути совершенствования основных процессов органического синтеза на базе исследования общесистемных закономерностей и методы повышения их экономической эффективности. Повышение надежности, устойчивости к внешним воздействиям технологических установок и отдельных аппаратов, меры снижения технологических единиц за счет совмещения процессов и стадий, внедрение аппаратуры, технологических линий большой единичной мощности, разработка основ материало- и энергосберегающих технологий.

Вопросы разработки и применения автоматизированных систем научных исследований и проектирования производств.

Раздел 4. Физическая химия

1. Строение вещества

1.1. Основы классической теории химического строения

Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.

1.2. Физические основы учения о строении молекул

Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.

Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.

Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой.

Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.

Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.

Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.

Электронная корреляция в атомах и молекулах. Ее проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.

Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.

1.3. Симметрия молекулярных систем

Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. σ - Электронное приближение.

Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

1.4. Электрические и магнитные свойства

Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.

Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.

1.5. Межмолекулярные взаимодействия

Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

1.6. Основные результаты и закономерности в строении молекул

Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

1.7. Строение конденсированных фаз

Структурная классификация конденсированных фаз.

Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.

Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.

Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.

Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.

Жидкости. Мгновенная и колебательно-усредненная структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.

Мицеллообразование и строение мицелл.

Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

1.8. Поверхность конденсированных фаз

Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия и законы термодинамики

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях.

Виральные уравнения состояния.

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

Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее

использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

2.2. Элементы статистической термодинамики

Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.

Распределения Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

2.3. Элементы термодинамики необратимых процессов

Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потоки и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энского.

2.4. Растворы. Фазовые равновесия

Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

2.5. Адсорбция и поверхностные явления

Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.

Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Хроматография, различные ее типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).

Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.

Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости.

Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса–Оствальда–Фрейндлиха).

2.6. Электрохимические процессы

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

3. Кинетика химических реакций

3.1. Химическая кинетика

Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Темкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца – Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.

Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические и радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.

Электрoкапиллярные явления, уравнение Липпмана.

Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярoграфия. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.

Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

3.2. Катализ

Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций. Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов. Основные промышленные каталитические процессы.

Раздел 5. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

1. Основы электрохимии, металловедения, физической и органической химии

Термодинамическая возможность химических реакций. Основные закономерности гомогенных и гетерогенных химических реакций. Адсорбция на однородных и неоднородных поверхностях, основные типы изотерм. Электрохимические системы и их термодинамическая особенность. Равновесные и неравновесные электродные потенциалы. Различные типы равновесных потенциалов. Электроды сравнения, ряд стандартных потенциалов. Водородный и кислородный электроды. Термодинамическая оценка возможности электрохимических реакций, включая анодное растворение и катодное осаждение металлов.

Двойной слой на границе электрод – раствор. Процессы заряжения и разряда двойного слоя, фарадеевы процессы. Принцип независимости электрохимических реакций. Ток обмена. Замедленная стадия электродного процесса, различные виды замедленных стадий. Перенапряжение. Кинетика процессов с замедленной стадией переноса заряда. Уравнение Таффеля. Массоперенос в электродных процессах. Диффузионный слой. Скорость реакций с замедленной диффузионной стадией. Учет миграции и конвекции. Основные особенности кинетики и механизма катодного восстановления кислорода и влияние на них природы металла. Совместное протекание и косвенное взаимовлияние катодных процессов: выделения водорода и осаждения металла, выделения водорода и восстановления кислорода. Определение скорости электродного процесса по току поляризации. Электродная поляризация и перенапряжение. Гальванические и потенциостатические методы получения поляризационных кривых. Истинные зависимости скорости процесса от потенциала и поляризационные кривые.

Металлическая связь. Понятие о зонной теории металлов. Кристаллическая структура и дефекты решетки металлов. Диаграммы состояния и свойства сплавов. Твердые растворы, фазы внедрения, интерметаллические соединения. Объемная и граничная диффузия в металлах и сплавах. Сегрегация и выделение фаз по границам зерен. Основные виды термической обработки сплавов. Прочность и деформируемость металлов и сплавов. Долговечность металлов под нагрузкой. Усталость металлов.

Строение и классификация органических соединений. Типы реакций с участием органических соединений. Азотсодержащие и кремнийорганические соединения. Реактопласты, фтор- и хлорсодержащие полимеры, синтетические каучуки. Органические растворители, комплексоны, гетероциклические соединения. Органические пигменты, поверхностно-активные вещества.

2. Электрохимическое и химическое осаждение различных материалов

Виды гальванических покрытий и их назначение. Требования, предъявляемые к покрываемой поверхности и к покрытиям в гальванопластике. Неэлектрохимические методы нанесения металлических покрытий и сравнительная их характеристика. Контроль качества покрытий. Основные виды производственного оборудования. Механизм электрокристаллизации. Влияние на структуру и свойства гальванических осадков состава электролита (природы и концентрации ионов основного металла, ионов других металлов, рН, поверхностно-активных веществ), режима электролиза (плотности тока, температуры перемешивания, нестационарных условий), состояния поверхности катода. Причины образования губчатых осадков и методы их устранения. Условия и механизм образования блестящих осадков. Условия совместного электроосаждения металлов.

Распределение тока и металла при электроосаждении металлов. Критерий равномерности распределения тока и металла по поверхности катода. Влияние различных факторов на равномерность электрохимических осадков. Микрорассеивающая и выравнивающая способность электролитов. Экспериментальные методы изучения распределения тока и металла.

Подготовка поверхности изделий перед покрытием. Механическая подготовка поверхности. Химическая и электрохимическая полировка металлов.

Электрохимическое нанесение покрытий: цинкование, кадмирование, меднение, никелирование, хромирование, оловянирование, свинцевание, железнение, покрытие благородными металлами, покрытие сплавами (латунью, бронзой и др.). Специальные добавки к электролитам и их роль, вредные примеси, пути интенсификации процессов. Покрытие легких металлов и их сплавов (титан, алюминий, магний, цинковые сплавы), многослойные и композиционные электрохимические покрытия.

Химическое и электрохимическое окисление и фосфатирование металлов. Назначение и сущность процессов.

Требования к гальванопластическим осадкам и отличительные особенности технологического процесса. Матрицы и их изготовление. Металлизация диэлектриков.

Электролитическое наращивание металла и отделение осадков.

3. Электрохимический синтез, электролиз и размерная обработка материалов

Характерные особенности процессов электрохимического синтеза, связанные с многостадийностью процессов окисления и восстановления при образовании сложных неорганических и органических соединений. Роль состояния поверхности электрода. Электродный потенциал и селективность процессов электрохимического окисления и восстановления. Электролиз при контролируемом потенциале. Принципы выбора состава подвергаемого электролизу раствора: электролиз с катализаторами-переносчиками.

Примеры процессов электросинтеза неорганических веществ: кислородные соединения хлора, надсерная кислота и ее соли, пербораты, кислородные соединения марганца.

Примеры процессов электросинтеза органических соединений: реакции присоединения и замещения, димеризации и конденсации, окисления и восстановления, кривые разряда и заряда, емкость, отдача, самозаряд, мощность, коэффициент полезного использования активных веществ, технический ресурс.

Электролитическое производство хлора и щелочей. Общие сведения. Механизм катодных и анодных процессов при электролизе хлоридов. Процессы, происходящие в объеме раствора, и их влияние на направление электронных реакций.

Принципы электролиза растворов хлоридов с фильтрующей диафрагмой и твердым катодом. Оптимальные условия электролиза. Электродные материалы и диафрагмы. Конструкции электролизеров с твердым катодом. Анализ составляющих баланса напряжения и пути снижения напряжения на электролизере. Конструкции электролизеров с ртутным катодом и разлагателем амальгам.

Электролиз соляной кислоты. Получение хлора из попутной соляной кислоты. Прямой и косвенный методы электролиза соляной кислоты.

Основные характеристики электрохимических аппаратов. Схема электрохимического аппарата: корпус, электроды, диафрагма. Классификация электрохимических аппаратов по характеру работы: электрохимические реакторы, электролитические ванны, источники электрической энергии, электрохимические приборы.

Электрокинетические процессы. Электроосмос и электрофорез. Области технического применения. Электродиализ. Электрохимическое обессоливание воды и электрохимическая деминерализация органических соединений.

4. Химические источники электрической энергии

Основные типы гальванических элементов. Сухие гальванические элементы. Типы и конструкции сухих гальванических элементов. Наливные и резервные гальванические элементы.

Свинцовые аккумуляторы. Реакции токообразования. Электрические характеристики. Устройство.

Щелочные аккумуляторы. Кадмий-никелевые и железо-никелевые аккумуляторы. Реакции токообразования. Электрические характеристики. Герметичные аккумуляторы. Устройство аккумуляторов. Цинк-никелевые и цинк-серебряные аккумуляторы. Электрические характеристики и устройство.

Топливные элементы. Классификация топливных элементов. Перспективы их применения.

5. Коррозия металлов в электролитических средах

Химический и электрохимический механизм растворения металлов. Электрохимическая коррозия («саморастворение»). Понятие о коррозии с вытеснением водорода и восстановлением кислорода (с водородной и кислородной деполяризацией). Другие возможные окислители в коррозионных процессах. Термодинамическая возможность «саморастворения» металлов. Методологическое применение категорий «возможности» и «действительности» к рассмотрению процесса коррозии металлов.

Анодные процессы при коррозии металлов. Диаграммы Пурбе. Закономерности анодного растворения металлов. Электрохимические реакции перехода. Перенапряжение перехода. Классическая зависимость скорости растворения металлов от потенциала при постоянном состоянии поверхности (уравнение кинетики активного анодного растворения). Предэкспоненциальный множитель как характеристика состояния поверхности. Обобщенное кинетическое уравнение и кривая анодной поляризации пассивирующегося металла. Основные участки кривой. Определение и формы проявления пассивности металлов. Пассивационные характеристики, их зависимость от природы металла, состава среды, температуры. Роль воды и окислителей в процессе пассивации. Окислители-деполяризаторы и окислители-доноры кислорода. Основные способы обеспечения пассивации и самопассивации. Пассивирующие слои (включая солевые). Теории пассивности. Перепассивация. Анионы-активаторы, локальная анодная активизация и питтинговая коррозия металлов. Потенциалы и скорости коррозии при различных сочетаниях хода анодной и катодной поляризационных кривых корродирующего электрода. Применимость закономерностей электрохимической кинетики к коррозионным процессам. Зависимость скорости электродного процесса от потенциала (идеальные поляризационные кривые) и зависимость поляризующего тока от потенциала (реальные поляризационные кривые).

Электрохимическая гетерогенность поверхности твердых металлов. Вторичные процессы и продукты коррозии и их роль в коррозионных процессах. Стадийный механизм анодного растворения металлов. Признаки многостадийности. Кинетика многостадийного процесса растворения при наличии электрохимической и химической стадии. Влияние природы растворителя на анодное растворение и его непосредственное участие в процессе. Анодные процессы в водных и водно-органических средах. Растворение металлов в растворах электролитов по химическому механизму. Влияние анионов на кинетику анодного растворения. Общее стимулирующее и ингибирующее действие анионов и их причинная обусловленность. Анодное растворение металлов с образованием твердых конечных продуктов. Анодное окислирование металлов. Электрополировка. Диаграмма Хора.

Общие особенности анодного поведения сплавов. Анодное растворение сплавов в активном состоянии. Термодинамические основы растворения сплавов. Кинетика растворения сплавов. Избирательное растворение сплавов. Понятие о коэффициентах селективности. Механизм объемной диффузии компонентов сплава. Взаимное влияние компонентов корродирующего сплава при растворении и самоформирование его

поверхности. Стационарный и нестационарный режимы растворения. Пассивация сплавов и ее обусловленность пассивируемостью компонентов. Характер изменения коэффициентов селективности при пассивации. Случаи стационарного селективного растворения сплавов в пассивном состоянии и особенности формирования пассивной поверхности селективного растворяющегося сплава.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией. Схема процесса. Характерные особенности коррозии металлов с водородной деполяризацией. Методы защиты металлов в растворах кислот. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. Схема процесса. Особенности коррозионных процессов с диффузионным контролем. Защита металлов от коррозии в нейтральных электролитах. Смешанная кислородно-водородная деполяризация. Расчет потенциала и скорости электрохимической коррозии по кинетическим уравнениям и поляризационным кривым анодных и катодных реакций. Катодные характеристики и пассивируемость металла. «Катодное» легирование сплавов.

Питтинговая коррозия. Электрохимические закономерности и механизм. Роль анионов. Методы определения склонности металлов к питтинговой коррозии. Методы защиты. Межкристаллитная коррозия. Закономерности и механизм. Влияние состава сплава и примесей. Ножевая коррозия металлов. Методы определения устойчивости металлов к межкристаллитной коррозии. Методы защиты. Коррозионно-механические разрушения металлов. Коррозионное растрескивание под напряжением. Влияние циклических напряжений. Коррозионная усталость. Способы защиты. Кавитационная, эрозионная и фреттинг-коррозия. Водородная коррозия металлов в электролитических средах. Водородное охрупчивание. Наводороживание и кинетика разряда ионов водорода. Влияние состава и структуры поверхности. Способы защиты. Щелевая коррозия. Коррозия блуждающими токами. Особенности, механизм и методы защиты.

Коррозия гетерогенных металлических систем. Условие стационарности. Расчет скорости растворения гетерогенных систем по кинетическим уравнениям. Теория и анализ работы коррозионных элементов. Влияние анодной и катодной поляризации на работу простого коррозионного элемента. Разностный и защитный эффекты. Многоэлектродные системы. Факторы дифференциации поверхности металла. Количественный расчет многоэлектродных систем. Взаимное влияние металлов в многоэлектродных системах. Теория макрокоррозионных пар. Контактная коррозия. Макрокоррозионные пары неравномерного доступа окислителя к металлу. Термогальванические макропары. Температурная зависимость ЭДС и тока термогальванической макропары. Аналитический и графический расчеты многоэлектродных систем. Контролирующий процесс.

Коррозия металлов в природных и промышленных условиях. Атмосферная коррозия металлов. Классификация и механизм атмосферной коррозии металлов. Конденсация влаги на поверхности металла. Особенности и контрольные стадии. Факторы атмосферной коррозии металлов. Защита металлов от атмосферной коррозии. Подземная коррозия металлов. Почва и грунт как коррозионная среда. Механизм и классификация подземной коррозии металлов. Контролирующие стадии, характерные особенности, факторы и кинетика. Защита металлов от подземной коррозии. Морская коррозия. Морская вода как коррозионная среда. Механизм и особенности морской коррозии металлов. Факторы, влияющие на морскую коррозию металлов. Защита металлов в морской воде. Коррозия металлов в пресной воде. Коррозия металлов в расплавах электролитов. Электродные потенциалы в расплавленных электролитах. Механизм и защитные особенности коррозии металлов в расплавленных электролитах. Защита металлов от коррозии в расплавленных электролитах. Коррозия металлов в расплавленных металлах. Механизм разрушения. Влияние примесей в жидком металле. Кавитационно-эрозионное воздействие жидких металлов на твердые. Методы защиты.

6. Коррозия металлов в газовых средах

Термодинамическая возможность газовой коррозии металлов. Реакционная способность и термодинамическая устойчивость продуктов газовой коррозии металлов. Адсорбция окислителей на металлах. Образование пленки продуктов коррозии. Классификация пленок. Условие сплошности. Напряжение в пленках и их разрушение. Массоперенос и электропроводность продуктов коррозии металлов. Твердые электролиты и их классификация по типу разупорядоченности: собственная, примесная. Структурная разупорядоченность. Аморфные электролиты. Реакции с участием дефектов.

Кинетика газовой коррозии металлов. Схема и лимитирующие стадии окисления металлов в газах. Линейный закон окисления. Расчет плотной окалины. Фазовый состав окалины и диаграмма состояния металл–кислород. Вывод параболического закона окисления металлов. Анализ параболического закона. Электрохимическая модель параболического закона окисления. Логарифмический закон окисления. Многослойные оксидные пленки. Образование нескольких слоев по Валенси. Окисление сплавов. Теория Вагнера-Хауффе. Теория Смирнова. Теория Тихомирова. Двойные оксиды и окалина. Внутреннее окисление сплавов. Влияние внутренних и внешних факторов на коррозию металлов в газах. Влияние температуры, состава и давления газовой фазы. Высокотемпературная пассивация. Влияние скорости движения газовой среды и режима нагрева. Влияние состава и структуры сплава, деформации металла и характера обработки поверхности металлов. Защита металлов от газовой коррозии. Меры по уменьшению окисления металлов и рациональному использованию легирующих элементов.

7. Коррозионная стойкость металлов и сплавов

Коррозионно-стойкие сплавы на основе железа. Классификация по составу и структуре. Назначение основных легирующих компонентов и роль примесей. Хромистые стали. Структура и коррозионная стойкость. Повышение стойкости хромистых сталей против газовой и электрохимической коррозии дополнительным легированием. Стандартные хромистые стали, их свойства и применение. Высокочистые ферритные стали, хромоникелевые аустенитные стали. Влияние содержания хрома, никеля, углерода и меди на структуру хромоникелевых сталей. Коррозионная стойкость сталей. Стандартные хромоникелевые стали, их особенности и применение. Локальные виды коррозии хромистых и хромоникелевых сталей: межкристаллитная, питтинговая, щелевая, коррозионное растрескивание. Коррозионностойкие чугуны. Легирование чугунов для повышения их стойкости против газовой и электрохимической коррозии. Классификация и области применения коррозионно-стойких чугунов. Перспективы повышения коррозионной стойкости сплавов на основе железа. Аустенитные стали (хромомарганцево-никелевые, хромомарганцевые). Нержавеющие стали повышенной прочности. Сплавы на основе железа и никеля. Двухслойные металлы.

Коррозионная стойкость наиболее распространенных конструкционных цветных и благородных металлов. Электрохимическая коррозия меди и ее сплавов. Термодинамика процесса. Диаграмма состояния медь–вода. Общая и местная коррозия меди и сплавов в электролитах. Газовая коррозия меди. Теоретические основы повышения коррозионной стойкости медных сплавов. Бронза, латунь. Коррозионное растрескивание и обесцинкование латуни. Никель и его сплавы. Электрохимическая коррозия никеля. Диаграмма состояния никель–вода. Общая и местная коррозия в электролитах. Газовая коррозия никеля. Применение и технико-экономические показатели сплавов никеля. Алюминий и его сплавы. Электрохимическая коррозия алюминия. Диаграмма состояния алюминий–вода. Общая и местная коррозия в электролитах. Межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание, расслаивающая и питтинговая коррозия алюминиевых сплавов. Методы их устранения. Магний и его сплавы. Электрохимическая коррозия магния. Диаграмма состояния магний–вода. Общая и местная коррозия в электролитах. Газовая коррозия магния. Коррозионная стойкость сплавов на основе магния. Локальные виды коррозии магниевых сплавов и методы защиты. Титан и его сплавы. Электрохимическая коррозия титана. Диаграмма титан–вода. Пассивируемость титана.

Газовая коррозия. Теоретические основы создания коррозионно-стойких титановых сплавов. Солевая коррозия титановых сплавов.

Коррозионная стойкость Ta, Nb, V, Mo, W, Zr. Электрохимическая коррозия: термодинамика процесса, равновесные диаграммы состояния системы металл–вода, общая и местная коррозия, пассивность. Газовая коррозия. Сплавы на их основе, их коррозионная стойкость. Охрана труда при работе с бериллием и радиоактивными металлами. Коррозионная стойкость Au, Pt, Pd, Ag и их сплавов. Коррозионная стойкость Cd, Pb, Sn, Zn, Co. Термодинамика и кинетика окисления. Методы противокоррозионного легирования и области применения.

8. Защитные покрытия

Защитные покрытия в системе противокоррозионной защиты. Классификация защитных покрытий по материалам, способу нанесения и механизму защитного действия. Подготовка поверхности металлов под покрытие. Классификация способов обработки поверхности металлов. Способы обработки поверхности металлов. Способы обезжиривания, травления и полирования металлов.

Гальванический способ получения покрытий. Классификация и области применения гальванопокрытий для защиты от коррозии. Анодные и катодные покрытия. Гальванические покрытия из расплавленных солей. Химические способы получения покрытий из водных и расплавленных солевых электролитов. Диффузионный способ получения покрытий. Уравнения диффузии для расчета технологических параметров получения покрытий. Состав, особенности структуры и свойства коррозионно- и износостойких диффузионных покрытий. Напыление металлов (металлизация). Способы газотермического и плазменного напыления неметаллических и металлических покрытий. Способы вакуумного напыления металлов: термическое и катодное напыление, ионное осаждение (имплантация). Получение металлических и неметаллических покрытий погружением в расплав, наплавкой и оплавлением. Плакирование металлов прокаткой и взрывом. Лазерная обработка поверхности.

Медные покрытия. Особенности меднения. Латунирование. Цинковые и цинксодержащие покрытия. Гальваническое кадмирование. Оловянные и свинцовые покрытия. Алюминиевые покрытия. Особенности механизма защиты стали от атмосферной коррозии оловянными и алюминиевыми покрытиями. Диффузионное алитирование металлов для повышения их жаростойкости. Никелевые покрытия. Электролитическое и химическое никелирование. Блестящее никелирование. Многослойные и многокомпонентные покрытия на основе никеля. Хромовые и хромсодержащие покрытия. Электролитическое хромирование различного назначения. Диффузионное хромирование. Вакуумнапыленные хромовые покрытия. Покрытия из благородных и редких металлов.

Неорганические конверсионные покрытия. Оксидирование химическое и электрохимическое алюминия, магния, железа, меди и их сплавов. Хроматирование. Фосфатирование стали в горячих и холодных растворах. Неорганические покрытия покровного типа (напыленные, наплавленные и др.) оксидные, силикатные, стеклянные и керамические.

Лакокрасочные защитные покрытия (ЛКП). Классификация, характеристики и механизм защитного действия. Типы пленкообразователей, используемых для получения защитных ЛКП. Наполнители, пластификаторы, пигменты и функциональные добавки в защитных ЛКП. Технологии лакокрасочной защиты. Влияние физико-механических характеристик и конструкции ЛКП на их эксплуатационные свойства. Комбинированные покрытия с использованием лакокрасочных материалов. Методы исследования и контроля защитных ЛКП.

9. Методы защиты от коррозии

Электрохимическая защита. Катодная защита. Принципы и эффективность метода. Катодные станции защиты. Исходные данные и методы расчета станции катодной защиты. Типы, расположение и расчет анодных заземлений. Пути совершенствования

методов расчета катодной защиты. Протекторная защита. Сущность метода и его применение для защиты различного оборудования. Сфера действия протекторов, их расположение и размеры, материал, методы крепления. Основы проектирования протекторной защиты и пути ее совершенствования. Анодная защита, ее принципы и применение для металлов, склонных к пассивированию. Регуляторы потенциала и электроды сравнения. Основы проектирования и техническая реализация. Коррозия блуждающими токами. Предупреждение возникновения блуждающих токов. Принцип электродренажной защиты и ее практическое осуществление в случае анодного, катодного и меняющегося тока. Простой, поляризованный и усиленный дренаж.

Защитные атмосферы. Принцип подбора защитных атмосфер. Классификация и характеристика защитных атмосфер для сталей и цветных металлов и сплавов. Методы, установки для создания и контроля состава защитных атмосфер. Техника безопасности при работе с защитными атмосферами. Методы уменьшения окисления металлов.

Уменьшение содержания деполяризатора в электролитах. Нейтрализация кислых сред. Влияние кристаллизации, осаждения и коагуляции на коррозионные процессы. Коррозия при отложении солей жесткости. Применение ингибиторов коррозии металлов. Классификация ингибиторов, эффективность, механизм действия. Теоретические основы подбора ингибиторов в различных средах. Ингибиторы коррозии в кислых средах. Ингибиторы коррозии в водных растворах солей и щелочей. Ингибиторы атмосферной коррозии металлов. Ингибиторы коррозии металлов в жидких неводных средах. Безопасность при работе с замедлителями коррозии металлов.

Защита от коррозии на стадиях проектирования, сборки и эксплуатации. Влияние элементов конструкции на коррозионные процессы. Неоднородность металлической поверхности. Напряженные участки. Узкие зазоры. Труднодоступные и трудноосушаемые участки. Застойные зоны. Локализованное поступление коррозионной среды. Основные принципы рационального конструирования. Отсутствие неблагоприятных металлических контактов или их обезвреживание. Учет и ослабление механических воздействий. Устранение напряженных и труднодоступных участков, а также застойных зон. Создание условий дренажа. Сведение к минимуму числа зазоров. Предохраняющие устройства. Требования к технологии изготовления аппаратуры. Выбор металла заклепок. Чеканка швов. Выбор сварочных электродов. Правила сварки. Термическая обработка сварного шва. Проектирование защиты от коррозии.

10. Коррозионная стойкость неметаллических материалов

Основные химически стойкие неметаллические материалы (классификация). Виды химического разрушения неметаллических материалов

Состав и строение силикатных материалов, высокомолекулярных соединений и композиционных материалов на их основе.

Методы повышения стойкости неметаллических материалов к действию агрессивных сред. Механотермическая, радиационная, ультразвуковая обработка полимеров. Введение наполнителей и стабилизаторов. Методы исследования химической стойкости неметаллических материалов.

Термостойкость неметаллических материалов и методы ее оценки. Термодеструкция и термоокисление материалов органического происхождения.

Сорбция инертных и неинертных паров неметаллическими материалами. Процессы переноса паров и газов в неметаллических материалах. Проницаемость полимерных материалов. Перенос летучих и нелетучих электролитов. Методы определения проницаемости.

Деформация и прочность полимерных материалов. Высокопластическая деформация и релаксационные явления в полимерах. Кинетическая теория прочности. Долговечность твердых тел под нагрузкой. Модуль упругости композиционных материалов. Влияние матрицы и дисперсной фазы на формирование механических свойств. Влияние границы раздела между компонентами на механические свойства, проницаемость и химическую

стойкость композиционных материалов. Оценка свойств материала по свойствам компонентов.

Коррозионное растрескивание неметаллических материалов в агрессивных средах. Влияние диффузии на долговечность полимерных материалов.

Методы определения долговечности неметаллических материалов в агрессивных средах.

11. Методы исследования электрохимических процессов и способы коррозионных испытаний

Метод поляризационных кривых. Определение замедленной стадии с помощью вращающегося электрода и температурно-кинетическим методом. Определение тока обмена, коэффициентов переноса и числа электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Применение релаксационных потенциостатических методов для исследования механизма электрохимической реакции. Основной потенциостатический метод. Метод ступенчатого изменения потенциала. Циклический потенциостатический метод. Релаксационные гальваностатические методы. Основной гальваностатический метод. Циклический гальваностатический метод. Двухимпульсный гальваностатический метод. Хронопотенциометрия. Кулоностатический и кулонометрический методы. Переменно-токовые методы. Метод фарадеевского импеданса.

Классификация методов испытаний устойчивости конструкционных материалов к различным видам коррозии. Ускоренные испытания их преимущества и ограничения. Методы испытания на газовую коррозию. Гравиметрические испытания на коррозию в электролитических средах.

Метод поляризационного сопротивления. Химические и электрохимические методы оценки устойчивости к межкристаллитной и питтинговой коррозии. Испытания на контактную и щелевую коррозию. Испытания на коррозию под напряжением. Натурные и производственные испытания. Контроль коррозии в условиях эксплуатации. Использование научных данных в практике производства и для охраны окружающей среды.

Изучение и моделирование процессов коррозии и защиты металлов с применением ЭВМ. Роль формализации и математических методов при моделировании процессов коррозии и защиты металлов. Гипотезы, модель, параметр оптимизации. Многофакторное пространство и его описание многомерными статическими математическими моделями. Планирование эксперимента: выбор модели и гипотезы. Статистическая обработка результатов эксперимента. Ранжирование факторов. Определение значимых факторов. Компромиссный поиск оптимума по нескольким показателям качества.

Раздел 6. Химия и технология топлив и специальных продуктов

1. Химическая технология нефти и газа

1.1. Вводные замечания

Современное состояние и перспективы развития нефтяной, газовой и нефтеперерабатывающей промышленности России и других стран.

Вклад отечественных ученых в общее развитие научных и технологических основ переработки нефти.

Роль отдельных источников энергии в топливно-энергетическом балансе России и зарубежных стран. Характеристика основных месторождений нефти, газа и газоконденсата. Углеводородные дисперсные системы. Роль межмолекулярных взаимодействий в их добыче, транспорте, переработке и применении.

Современные методы исследования углеводородного сырья (нефти, газа и газоконденсата). Значение характеристик, установленных ГОСТ и связь их с химическими, физико-химическими и эксплуатационными свойствами топлив, смазочных материалов, пластичных масс, нефтехимического сырья и нефтяного углерода.

1.2. Общие научные основы и закономерности процессов переработки нефти и газа и газоконденсата

Классификация процессов получения жидких компонентов топлив, смазочных материалов, нефтяных вязущих материалов (пластичных смазок, битумов, восков, пеков и др.) и твердых углеводородов (нефтяных коксов, битумов, пеков, парафинов и т.п.). Растворы низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений нефти. Способность углеводородных и неуглеводородных соединений к межмолекулярным взаимодействиям. Образование дисперсных систем из молекулярных растворов. Классификация дисперсных систем по размерам частиц (коллоидно-дисперсные, промежуточные, грубодисперсные), концентрации частиц (разбавленные, концентрированные, высококонцентрированные), степени обратимости фаз (обратимые и необратимые), степени анизотропии надмолекулярной структуры (изотропная и анизотропная).

Термодинамика фазовых превращений. Сложные структурные единицы и их строение. Структурно-механическая прочность и устойчивость нефтяных дисперсных систем. Методы регулирования структуры и толщины сольватной оболочки сложной структурной единицы.

Теоретические основы технологических процессов переработки нефти. Методы интенсификации процессов, протекающих в жидкофазных гомогенных и гетерогенных системах.

Основные закономерности физико-химических процессов переработки нефти и газа. Химические, гидродинамические и массообменные процессы, основные принципы моделирования и оптимизации нефтетехнологических процессов.

1.3. Научные основы процессов переработки нефтяного и газового сырья физическими методами

Классификация физических методов. Подготовка нефти, газа и газоконденсата к переработке. Основы переработки природных углеводородных газов и газоконденсатов. Строение нефтяных эмульсий, связь строения с групповым составом и методы разрушения эмульсий воздействием внешних факторов (добавки, тепловые, механические, электрические и другие воздействия).

Теоретические основы атмосферной и вакуумной перегонки нефти. Пути интенсификации прямой перегонки нефти. Основы азеотропной и экстрактивной перегонки и их использование в нефтепереработке.

Адсорбционные методы разделения и очистки сырья. Жидкостное расслоение с минимальной межфазной поверхностью - селективная очистка нефтяных дистиллятов. Жидкостное расслоение с развитой межфазной поверхностью - деасфальтизация нефтяных остатков с применением низкомолекулярных углеводородов.

Жидкостная кристаллизация - депарафинизация нефтяных фракций. Депарафинизация с помощью активаторов (карбамидная депарафинизация).

1.4. Научные основы процессов переработки нефтяного и газового сырья химическими методами

Классификация химических методов переработки и очистки нефтяного и газового сырья (термодеструктивные, каталитические). Теоретические основы термодеструктивных процессов переработки нефтяного сырья. Факторы, влияющие на процессы пиролиза и термического крекинга. Каталитический крекинг нефтяного сырья на цеолитсодержащих катализаторах. Каталитический риформинг бензинов, новые катализаторы.

Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке (гидрокрекинг, гидроизомеризация, гидроочистка), теоретические основы и факторы этих процессов. Каталитическая переработка легких углеводородных компонентов. Изомеризация C₄ - C₆.

Дегидрирование *n*-бутана. Алкилирование изобутана олефинами. Производство полиэтилена и полипропилена.

1.5. Конструктивное оформление и основные показатели работы типовой аппаратуры установок для переработки нефти и газа на компоненты физическими и химическими методами

Трубчатые печи, ректификационные колонны, испарители, газосепараторы, электродегидраторы, абсорберы и десорберы, экстракторы, кристаллизаторы, фильтры. Теплообменная аппаратура.

Реакторы и регенераторы – основные аппараты физико-химических процессов переработки нефти и газа. Общие принципы расчета. Области применения. Современные конструкции и их технологические показатели.

1.6. Технологические основы и схемы процессов переработки нефти и газа

Технологические основы физических процессов переработки газов адсорбционными, абсорбционными и компрессионными методами. Схемы обезвоживания и обессоливания нефтей. Прямая перегонка нефти на атмосферных и атмосферно-вакуумных установках. Вторичная перегонка бензина. Экстрактивная и азеотропная перегонка. Абсорбционное разделение газовых компонентов, выделение из нефтяных фракций ароматических углеводородов, *n*-парафинов, смолистых веществ.

Экстракционное выделение ароматических углеводородов из бензиновых и керосино-газойлевых фракций. Удаление ароматических, сернистых и смолистых компонентов из масляных дистиллятов и деасфальтизатов. Деасфальтизация нефтяных остатков низкомолекулярными углеводородами в целях получения топливных и масляных компонентов. Депарафинизация реактивных и дизельных топлив карбамидом и цеолитами. Депарафинизация с применением растворителей в процессе производства масел.

Технологические основы термодеструктивных процессов переработки нефтяного сырья. Принципиальные особенности технологических схем пиролиза, коксования и крекинга под давлением. Материальные балансы и качество продуктов. Перспективы развития.

Технологические основы термокаталитических процессов переработки нефтяного сырья. Технологические схемы каталитического крекинга средних дистиллятов и утяжеленного сырья и их эволюция. Каталитический риформинг бензинов, варианты процесса. Эволюция технологических схем и применяемых катализаторов. Типовые схемы гидроочистки топлив, масел, парафинов. Технологические схемы гидрокрекинга нефтяного сырья. Варианты гидрокрекинга при получении топлив и высокоиндексных масел. Технологическое оформление каталитических процессов переработки легких углеводородных компонентов. Адсорбционное разделение и очистка нефтепродуктов.

Технологические схемы получения полимеров. Перспективы развития процессов получения полимеров на основе нефтяного сырья.

1.7. Способы приготовления товарных нефтепродуктов. Физико-химические и эксплуатационные свойства топлив, масел, вяжущих материалов и твердых углеводородов

Общие принципы приготовления и классификация товарных нефтепродуктов. Основные показатели качества топлив и смазочных материалов, вяжущих и твердых углеводородов согласно техническим нормам. Принципы компаундирования сырья и фракций в целях получения товарных нефтепродуктов. Роль присадок в улучшении качества нефтепродуктов. Классификация и механизмы действия присадок к топливам и смазочным материалам. Применение различных присадок при изготовлении товарных нефтепродуктов. Нефтехимическое сырье, получаемое на НПЗ, и требования, предъявляемые к нему. Перспективы повышения качества топлив, масел и других нефтепродуктов.

1.8. Химотологические аспекты физико-химической технологии

Научные основы химотологии с учетом принципов физико-химической технологии. Физико-химико-механические и эксплуатационные свойства бензинов, дизельных, реактивных, газотурбинных и котельных топлив, масел, пластичных смазок и технических

жидкостей. Регулирование процессов горения топлив. Регулирование процессов трения между поверхностями трения с применением внешних воздействий и, прежде всего, различных присадок и добавок. Формирование граничных слоев между поверхностями трения и регулирование их толщины.

Связь химмотологических проблем с физико-химической технологией переработки нефти.

1.9. Комплексные схемы переработки нефтяного сырья

Основные направления технического процесса в области переработки нефтяного сырья. Принципы составления технологических схем газобензиновых и нефтеперерабатывающих заводов различного профиля с учетом экологических требований. Выбор оптимальных вариантов поточных схем физико-химической технологии переработки нефтяного сырья. Техничко-экономические показатели работы газобензиновых, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов и комбинатов.

1.10. Охрана окружающей среды

Экология нефтегазовых производств. Структура и значимость основных вредных выбросов на производственных объектах. Водные бассейны, почва, атмосфера и их охрана от загрязнений нефтью и нефтепродуктами. Правовые и другие вопросы охраны окружающей среды. Экологические проблемы при производстве, реализации и утилизации нефтепродуктов.

Зам. директора ХТИ по образованию

М.А. Безматерных