



УТВЕРЖДАЮ

Директор по науке

А.В. Германенко

2022 г.

**ПРОГРАММА**  
вступительных испытаний в аспирантуру  
по группе научных специальностей  
1.4. Химические науки

Екатеринбург

2022

	<b>Содержание</b>	<b>Стр.</b>
<b>1. Назначение и область применения</b> .....		3
<b>2.1 Научная специальность 1.4.1. «Неорганическая химия»</b> .....		4
<b>2.2 Научная специальность 1.4.2. «Аналитическая химия»</b> .....		7
<b>2.3 Научная специальность 1.4.3. «Органическая химия»</b> .....		12
<b>2.4 Научная специальность 1.4.4. «Физическая химия»</b> .....		16
<b>2.5 Научная специальность 1.4.6. «Электрохимия»</b> .....		21
<b>2.6 Научная специальность 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»</b> .....		24
<b>2.7 Научная специальность 1.4.15. «Химия твердого тела»</b> .....		26
<b>2.8 Научная специальность 1.4.16. «Медицинская химия»</b> .....		28
<b>3. Рекомендуемые Интернет-ресурсы</b> .....		30
<b>4. Критерии оценки знаний</b> .....		31
<b>Лист согласования</b> .....		33

## **1. Назначение и область применения**

Программа определяет требования к содержанию вступительных испытаний в аспирантуру по группе научных специальностей 1.4. Химические науки.

Программа предназначена для подготовки к вступительному экзамену в аспирантуру по следующим научным специальностям из группы научных специальностей 1.4. Химические науки:

- 1.4.1. Неорганическая химия;
- 1.4.2. Аналитическая химия;
- 1.4.3. Органическая химия;
- 1.4.4. Физическая химия;
- 1.4.6. Электрохимия;
- 1.4.7. Высокомолекулярные соединения;
- 1.4.15. Химия твердого тела;
- 1.4.16. Медицинская химия.

Целью вступительного экзамена является проверка способности и готовности претендента к обучению по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), в соответствии с федеральными государственными требованиями (приказ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации от 20 октября 2021 г. № 951), выполнению профессиональных задач в сфере научной деятельности.

### **Форма проведения вступительного экзамена**

Вступительные испытания проводятся в форме устного собеседования по билетам. В состав билета входит два вопроса, перечень которых доводится до сведения поступающих путем публикации программ вступительных испытаний на официальном сайте.

При необходимости вступительные испытания могут быть проведены в дистанционном формате. Перед началом дистанционных вступительных испытаний члены экзаменационных комиссий идентифицируют поступающего путем визуальной сверки предъявляемой через видеосвязь фотографии в паспорте с абитуриентом, вышедшим на связь. В случае не прохождения (отказа от прохождения) абитуриентом идентификации, вступительное испытание для данного абитуриента прекращается с оформлением документов о выбытии абитуриента из конкурса.

### **Требования к процедуре вступительного экзамена**

Требования к порядку планирования, организации и проведения вступительного экзамена, к структуре и форме документов по его организации определены Правилами приема поступающих на обучение по программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре.

## 2.1 Научная специальность 1.4.1. «Неорганическая химия»

### Содержание программы

#### *Периодический закон Д.И.Менделеева и строение атома*

Основные представления о строении атома. Волновая функция и уравнение Шредингера. Квантовые числа, радиальное и угловое распределение электронной плотности. Атомные орбитали (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-АО), их энергии и граничные поверхности. Распределение электронов по АО. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Атомные термы, правило Хунда. Современная формулировка периодического закона, закон Мозли, структура периодической системы. Коротко- и длиннопериодный варианты периодической таблицы. Периоды и группы. Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности.

Границы периодической системы. Перспективы открытия новых элементов.

Периодичности в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений - оксидов, гидроксидов, гидридов, галогенидов, сульфидов, карбидов, нитридов и боридов.

#### *Химическая связь и строение молекул*

Понятие о природе химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химической связи.

Основные положения метода валентных связей (МВС). Гибридизация орбиталей. Направленность, насыщаемость и поляризуемость ковалентной связи. Влияние неподеленных электронных пар на строение молекул, модель Гиллеспи.

Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Двухцентровые двухэлектронные молекулярные орбитали. Энергетические диаграммы МО гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул. Энергия ионизации, магнитные и оптические свойства молекул.

Ионная связь. Ионная модель строения кристаллов, образование ионных кристаллов как результат ненаправленности и ненасыщаемости ион-ионных взаимодействий. Ионный радиус. Основные типы кристаллических структур, константа Маделунга, энергия ионной решетки. Межмолекулярное взаимодействие - ориентационное, индукционное и дисперсионное. Водородная связь, ее природа.

Введение в зонную теорию. Образование зон - валентной и проводимости из атомных и молекулярных орбиталей, запрещенная зона. Металлы и диэлектрики. Границы применимости зонной теории.

#### *Основные классы неорганических соединений*

Строение и физические свойства простых веществ. Тип связи атомов в простом веществе, изменение энергии химической связи, температур кипения и плавления простых веществ в подгруппе.

Химические свойства простых веществ. Изменение их окислительных и восстановительных свойств в подгруппе. Отношение их к другим простым веществам, воде, кислотам, щелочам.

Соединения неметаллов в отрицательных степенях окисления. Характеристика летучих водородных соединений. Изменение их термической устойчивости, восстановительной способности, растворимости в воде; изменение кислотных и основных свойств в подгруппе. Способы получения летучих водородных соединений.

*Гидриды.* Гидриды ионные, ковалентные, полимерные, нестехиометрические. Типы гидридов.

*Оксиды.* Характер химических связей в оксидах. Особенности строения оксидов: ионные, молекулярные и полимерные структуры. Кислотные и основные оксиды, свойства оксидов. Нестехиометрические оксиды. Сложные оксиды.

*Гидроксиды.* Гидроксиды ионные, молекулярные, полимерные. Гидроксиды постоянного и переменного состава. Изменение кислотно-основных свойств гидроксидов элементов по периодам и группам в зависимости от степени окисления атомов элемента.

*Соли.* Соли кислородсодержащих и безкислородных кислот. Образование элементами солей в катионной и анионной формах в зависимости от степени окисления элемента и его положения в Периодической системе. Простые и комплексные соли. Особенности строения солей. Растворимость и гидролизуемость солей. Гидролизуемость полимерных ионов и полимеризация продуктов гидролиза. Термическая устойчивость солей. Влияние природы катиона и аниона на термическую устойчивость и характер термических превращений солей. Характеристика анионов и катионов по способности к реакциям комплексообразования. Сравнительная устойчивость солей и соответствующих им кислот.

*Галогениды.* Галогениды ионные, молекулярные, полимерные. Галогенокомплексы. Склонность s-, p-, d- f-элементов к образованию галогенидов определенного типа. Особенности химических свойств галогенидов разных типов. Гидролиз. Кислотные, основные и амфотерные галогениды.

*Сульфиды.* Сульфиды ионные, молекулярные. Сульфидокомплексы. Полисульфиды. Сульфиды основные, кислотные. Тиокислоты и их соли. Особенности строения.

*Карбиды и нитриды.* Типы карбидов и нитридов: ионные ковалентные, нестехиометрические. Особенности свойств разных типов карбидов и нитридов.

#### *Комплексные (координационные) соединения*

Основные понятия координационной теории. Типы комплексных соединений по классификации лигандов, заряду координационной сферы, числу центральных атомов. Номенклатура комплексных соединений. Изомерия комплексных соединений.

Образование координационных соединений в рамках ионной модели и представлений Льюиса. Теория мягких и жестких кислот и оснований Пирсона, уравнение Драго-Вейланда. Устойчивость комплексов в растворах и основные факторы, ее определяющие. Константы устойчивости комплексов. Лабильность и инертность. Энтропийный вклад в энергетическую устойчивость комплексов, сольватный эффект, хелатный эффект, правила циклов Л.А.Чугаева.

Природа химической связи в комплексных соединениях. Основные положения теории кристаллического поля (ТКП). Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом поле. Энергия расщепления, энергия спаривания и энергия стабилизации кристаллическим полем. Спектрохимический ряд лигандов. Понятие о теории Яна-Теллера, тетрагональное искажение октаэдрических комплексов.

Энергетическая диаграмма МО комплексных соединений. Построение групповых орбиталей и их взаимодействие с орбиталями центрального атома,  $\sigma$ - и  $\pi$ -донорные и акцепторные лиганды. Использование ТКП и ММО для объяснения оптических и магнитных свойств комплексных соединений. Диаграммы Танабэ-Сугано для многоэлектронных систем.

Карбонилы, металлокарбены, металлоцены, фуллериды. Комплексы с макроциклическими лигандами. Полиядерные комплексы. Изо- и гетерополисоединения. Кластеры на основе переходных и непереходных элементов. Кратные связи металл-металл, понятие о  $\delta$ -связи.

Механизмы реакций комплексных соединений. Реакции замещения, отщепления и присоединения лиганда, окислительно-восстановительные реакции. Взаимное влияние

лигандов в координационной сфере. Применение комплексных соединений в химической технологии, катализе, медицине и экологии.

#### *Основы и методы неорганического синтеза*

Прямой синтез соединений из простых веществ. Реакции в газовой фазе, водных и неводных растворах, расплавах. Метод химического осаждения из газовой фазы, использования надкритического состояния. Золь-гель метод. Гидротермальный синтез. Твердофазный синтез и его особенности; использование механохимической активации. Химические транспортные реакции для синтеза и очистки веществ. Фотохимические и электрохимические методы синтеза. Применение вакуума и высоких давлений в синтезе. Основные методы разделения и очистки веществ. Методы выращивания монокристаллов и их классификация.

#### **Вопросы для вступительного испытания**

Строение и физические свойства простых веществ. Тип связи атомов в простом веществе, изменение энергии химической связи, температур кипения и плавления простых веществ в подгруппе.

Химические свойства простых веществ. Изменение их окислительных и восстановительных свойств в подгруппе.

Гидриды ионные, ковалентные, полимерные, нестехиометрические. Типы гидридов.

Особенности строения оксидов: ионные, молекулярные и полимерные структуры. Кислотные и основные оксиды, свойства оксидов.

Изменение кислотно-основных свойств гидроксидов элементов по периодам и группам в зависимости от степени окисления атомов элемента.

Соли кислородсодержащих и безкислородных кислот. Образование элементами солей в катионной и анионной формах в зависимости от степени окисления элемента и его положения в периодической системе.

Растворимость и гидролизуемость солей.

Склонность элементов к комплексообразованию в зависимости от положения в периодической системе.

Кислотно-основное равновесие.

Окислительно-восстановительное равновесие

#### **Список рекомендуемой литературы (основная и дополнительная)**

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко И.Л., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. В 2-х томах. Академкнига, МГУ, 2008.
2. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. М., Высшая школа. 2002.
3. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М., Высшая школа. 1988.
4. Степин Б. Д., Цветков А. А.. Неорганическая химия. М., Высшая школа. 1994.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М., Мир. 1979.
6. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. М.: Высш. шк. 2004.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. Т.1, 2, 3

## 2.2 Научная специальность 1.4.2. «Аналитическая химия»

### Содержание программы

Правильность и воспроизводимость результатов анализа. Способы оценки правильности и воспроизводимости результатов анализа. Выбор метода в зависимости от допустимой погрешности результатов анализа. Требования к арбитражным методам анализа. Выбор метода анализа в зависимости от относительного содержания определяемого компонента. Характеристика методов определения макро- и микрокомпонентов.

#### *Методы анализа*

#### **Химические методы**

##### *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.

##### *Гравиметрические методы*

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

##### *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 аминополикарбонновых кислот в комплексонометрии. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Практическое использование.

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

*Кинетические методы*

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

*Биохимические методы*

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

*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.

**Физические методы**

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

*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.

*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.

*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.

*Методы масс-спектрометрии*

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

*Резонансные спектроскопические методы*

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

*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.

*Методы локального анализа и анализа поверхности*

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

***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.

***Хроматографические методы***

*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.

*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.

*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.

***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.

### **Вопросы для вступительного испытания**

Правильность и воспроизводимость результатов анализа. Способы оценки правильности и воспроизводимости результатов анализа.

Выбор метода в зависимости от допустимой погрешности результатов анализа. Требования к арбитражным методам анализа. Выбор метода анализа в зависимости от относительного содержания определяемого компонента.

Кислотно-основное равновесие.

Окислительно-восстановительное равновесие

Электрохимические методы. Теоретические основы

Газо-жидкостная хроматография.

Метрологические основы химического анализа

Кислотно-основное титрование с визуальными и инструментальными способами фиксации точки конца титрования.

Титриметрические методы, основанные на реакциях осаждения. Методы анализа, основанные на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Методы анализа, основанные на использовании реакций комплексообразования.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Законы светопоглощения. Спектры поглощения.

Эмиссионный спектральный анализ. Электрический дуговой и искровой разряд как источники возбуждения эмиссионных спектров. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Пламенные и электротермические способы атомизации пробы. ИК спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния. Природа колебательных спектров. Структурный, функциональный и количественный анализ по колебательным спектрам.

Ионометрия. Классификация ионоселективных электродов, принцип их действия. Стекланный электрод для измерения pH растворов.

Вольтамперометрия. Общая характеристика классической полярографии и современные варианты метода.

Кулонометрия. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование.

Экстракция как метод разделения и концентрирования в аналитической химии. Классификация экстрагирующихся соединений. Газо-жидкостная и газо-адсорбционная хроматография.

Качественный и количественный газохроматографический анализ. Ионообменная хроматография как метод разделения сложных смесей электролитов. Катиониты и аниониты. Распределительная хроматография в тонком слое (ТСХ).

#### **Список рекомендуемой литературы (основная и дополнительная)**

1. Кристиан Г. Аналитическая химия. В двух томах. М.: Бином, 2009
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2т. Под ред. Р.Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир. 2004. Т. 2. – 728 с.
3. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Методы идентификации и определения веществ: Под. Ред. Л.Н.Москвина. – М.: Издательский центр «Академия». 2008. 576 с.
4. Тушинский Л.И. и др. Методы исследования материалов. М. Мир, 2004. 384 с.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. Пособие для вузов/ В.И.Фадеева, Т.Н.Шеховцова, В.М.Иванов и др. Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш. Шк., 2001. – 463 с.
6. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В двух книгах.-М.: Мир, 1979.
7. Петерс Д. и др. Химическое разделение и измерение: В двух книгах.-М.: Химия, 1978.
8. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В Двух книгах.-М.: Химия, 1990.
9. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Под ред. В.Б.Алесковского.- Л.: Химия, 1988.
10. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа.-М.: Высшая школа, 1991.

### **2.3 Научная специальность 1.4.3. «Органическая химия»**

#### **Содержание программы**

*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).

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.

*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 стереозлектронный 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.

Общие принципы реакционной способности

*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.

*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.

*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 Уинштейна 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.

*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 полидентные 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.

Основные типы органических реакций и их механизмы

*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.

*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 Мейзенхаймера. Нуклеофильное замещение в ароматических гетероциклах. Кинезамещение.

*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.

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

*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. Механизм процесса. Влияние структуры нуклеофила и субстрата и эффектов среды на скорость и направление реакции. Реакция Михаэля. Анионная полимеризация олефинов.

*Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе:* присоединение оснований, включая карбанионы, металлоорганических 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 иминам и иминиевым ионам (реакция Манниха).

*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.

*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.

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

### **Вопросы для вступительного испытания**

Современные представления о природе химической связи

Классификация и основные принципы номенклатуры органических соединений. Типы изометрии.

Понятия о конформации и конфигурации. Методы установления конфигурации и основы конформационного анализа.

Классификация органических реакций по типам и механизмам.

Основные представления о механизмах радикального и нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода и электрофильного замещения в ароматическом ядре.

Механизмы реакций элиминирования, электрофильного и нуклеофильного присоединения по кратным связям. Реакции присоединения-отщепления.

Общие методы синтеза и наиболее важные свойства соединений различных классов.

Углеводороды насыщенные и ненасыщенные: алканы, алкены и алкины.

Монофункциональные производные алканов: галогеналканы, одноатомные спирты, многоатомные спирты, карбонильные соединения: альдегиды и кетоны.

Карбоновые кислоты, производные карбоновых кислот: сложные эфиры, амиды, нитрилы, галогенангидриды.

Ароматические углеводороды. Гетероциклы. Реакции замещения в ароматическом кольце бензола под действием электрофильных реагентов, ориентирующий эффект заместителя в кольце на место вхождения электрофильного агента.

Фенолы, ароматические амины и ароматические diaзосоединения.

Общие принципы реакционной способности.

Теория ароматичности и гетероароматичности.

### **Список рекомендуемой литературы (основная и дополнительная)**

1. Реутов О.А. Органическая химия: в 4 ч/ О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. М.: Бинوم, 2004.
2. Ли Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций /Пер. с англ. В.М. Демьянович. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
3. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 кн./В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина. 3-е изд.; под. ред. Н.А. Тюкавкиной. М: Дрофа, 2004. Кн. 1: Основной курс. 640 с.
4. Carey F.A. Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. 5th edition / F.A. Carey, R.J. Sundberg. New York: Springer Science. 2008. – 1199 p.
5. Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry (Advanced Organic Chemistry), ed. Miller A., Solomon P. H. New York: Academic Press, 2003. - 460 p.
6. Advanced Organic Chemistry: Reactions and Mechanisms 2nd edition. Ed. Miller A., Bernard H. New York: Academic Press, 2003. - 432 p.
7. Grossman R.B. The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms / R.B. Grossman. New York: Elsevier, 2005. - 367 p.

8. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981
9. Джилкрист Т.Л. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996.
10. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. М.: Химия, 2000.
11. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
12. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.

## 2.4 Научная специальность 1.4.4. «Физическая химия»

### Содержание программы

#### Химическая термодинамика

##### *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. Вириальные 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.

##### *Элементы статистической термодинамики*

Микро- и макросостояния химических систем. 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.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

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. *Элементы термодинамики необратимых процессов*

Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потoki и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера.

*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.

*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.

*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).

### **Электрохимические явления**

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Термодинамические и модельные методы расчета энергии и теплоты сольватации. 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. Применение теории Дебая—Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов: диффузия, миграция. Законы диффузии Фика. Уравнение Нернста-Эйнштейна. Понятие удельной и эквивалентной электропроводности. Закон Кольрауша. Числа переноса и методы их определения. Подвижности отдельных ионов, их определение и зависимость от ионного радиуса, концентрации электролита и от температуры раствора. Аномальная подвижность. Влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах. Интерпретация явлений электропроводности с точки зрения теории Дебая—Хюккеля (электрофоретический и релаксационный эффекты; уравнение Онзагера; эффекты Вина и Дебая—Фалькенгагена). Представления об электропроводности расплавов и твердых электролитов.

Понятие об электрохимическом потенциале. Условие электрохимического равновесия на отдельной межфазной границе и в электрохимической цепи. Скачки потенциала на границах раздела фаз; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Понятие электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Взаимные превращения химической и электрической энергии в электрохимической системе. Термодинамика гальванического элемента; уравнение Гиббса-Гельмгольца. Электрохимические цепи и их классификация. Диффузионный потенциал, его оценка и методы его элиминирования. Методы определения коэффициентов активности, констант равновесия ионных реакций и чисел переноса на основе измерений электродвижущих сил. Электрохимическое равновесие на границе двух несмешивающихся жидкостей, на мембранах и ион-селективных электродах. Принцип работы стеклянного электрода. Электрохимические сенсоры.

Природа возникновения скачка потенциала на границе раздела электрод-электролит. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.

### **Кинетика химических реакций**

#### *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.

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.

*Макрокинетика.* Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и диффузионная).

*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.

Теория активных столкновений. Формула Траутца – Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя. Стерический фактор.

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

*Различные типы химических реакций.* Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена.

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

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

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

*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.

*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 гетерогенного катализа.

### **Вопросы для вступительного испытания**

Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Внутренняя энергия и энтальпия. Функции состояния системы. Законы термодинамики.

Второй закон термодинамики и его следствия. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии в различных процессах. Статистический смысл энтропии.

Характеристические функции. Функции Гельмгольца и Гиббса, их свойства. Соотношения Максвелла для связи термодинамических параметров системы.

Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов. Уравнение Гиббса - Гельмгольца и его роль в химии.

Химические потенциалы, их определение, вычисление и свойства.

Условие химического равновесия. Термодинамический вывод уравнений изотермы и изобары (изохоры) химической реакции.

Влияние различных факторов (температуры, давления, примеси инертного газа) на положение равновесия.

Условие гетерогенного равновесия без химических реакций. Правило фаз Гиббса. Фазовые переходы.

Однокомпонентные системы и их диаграммы состояния.

Полиморфные фазовые превращения.

Двухкомпонентные системы и их диаграммы состояния. Методы построения диаграмм состояния.

Растворы. Термодинамические функции смешения для идеальных и неидеальных растворов.

Парциальные мольные величины.

Растворимость газов и твердых тел. Коллигативные свойства растворов. Законы Рауля и Генри. Эбуллиоскопия и криоскопия. Осмос.

Растворы электролитов. Основные положения теории Аррениуса. Идеальность и неидеальность растворов электролитов. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности.

Равновесные электрохимические цепи и их ЭДС. Формула Нернста и уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей.

Определение коэффициентов активностей и чисел переноса на основе измерения ЭДС.

Химические источники тока.

Описание необратимых процессов в термодинамике. Потoki. Термодинамические силы.

Соотношения взаимности Онзагера.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Диффузионный и миграционный потоки.

Формула Нернста-Эйнштейна. Удельная и эквивалентная электропроводность.

Числа переноса и методы их определения.

Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов.

Механизмы переноса заряда и массы: диффузия, миграция и конвекция. Концентрационная и химическая поляризация. Перенапряжение.

Основные понятия химической кинетики: скорость химической реакции, основной постулат, порядок и молекулярность. Кинетические уравнения.

Методы определения констант скоростей и порядков реакций. Кинетика односторонних реакций.

Кинетика обратимых и параллельных реакций.

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.

Теория активных соударений в химической кинетике. Достоинства и недостатки теории соударений. Теория переходного комплекса.

Коллоидные системы: классификация, образование (получение), электрические свойства, устойчивость. Дисперсные системы: золи, эмульсии, пены, аэрозоли; свойства и применение; коллоидная химия в охране окружающей среды.

Адсорбция и адсорбционное равновесие. Термодинамическая теория адсорбционных равновесий. Практические применения адсорбции.

Поверхностные явления: поверхностная энергия, капиллярные явления и смачивание, поверхностно-активные вещества

#### **Список рекомендуемой литературы (основная и дополнительная)**

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высш.шк.1984.
2. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980.
3. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. т.1, М.: Химия, 1969.
4. Глазов В.М. Основы физической химии. М.: Высш. шк., 1981.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высш.шк.1978
6. Байрамов В. М. Основы электрохимии М.: Академия. 2005, 240 с.
7. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш.шк., 1978.

8. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Metallurgy, 1976.
9. Зимон А.Д., Лещенко И.Ф.. Физическая химия. М.:Химия. 2000.
10. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Высш. шк., 1975.
11. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975.
12. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
13. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высшая школа. 2010.
14. Товбин М.Л. Физическая химия. Киев: Наукова думка, 1975.
15. Физическая химия, Под ред. Краснова К.С., М. Высш.шк., 1982
16. Физическая химия, Под ред. Никольского Б.П., Л. Химия, 1987.
17. Фролов Ю.Г., Белик В.В.. Физическая химия. М.: химия. 1993.
18. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
19. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
20. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1991.
21. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Metallurgy, 1964.
22. Фен Д. Машины, энергия, энтропия. М.: Мир, 1986.
23. Эткинс П. Физическая химия. т.1, М.: Мир, 1980.

## 2.5 Научная специальность 1.4.6. «Электрохимия»

### Содержание программы

#### 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. **Убрать**

#### Теория электролитов

Равновесные и неравновесные свойства электролитов

Теория кислот и оснований. Равновесия в растворах электролитов. Методы определения констант равновесия. Ион-дипольное взаимодействие и причины устойчивости ионных систем. Термодинамические и модельные методы расчета энергии сольватации. Химическая и реальная энергии сольватации. Энтропия сольватации ионов. Виды ион-ионного взаимодействия в растворах электролитов, ассоциация ионов. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов. Коэффициенты активности ионов и методы их определения. Вывод уравнений теории Дебая–Хюккеля для потенциала ионной атмосферы и для коэффициента активности. Применение теории Дебая–Хюккеля к растворам сильных и слабых электролитов. Современное состояние теории растворов электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов: диффузия, миграция и ионные реакции. Уравнения Нернста–Эйнштейна и Нернста–Планка.

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

Числа переноса и методы их определения. Подвижности отдельных ионов, их определение и зависимость от ионного радиуса, концентрации электролита и от температуры раствора. Аномальная подвижность. Влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах. Интерпретация явлений электропроводности с точки зрения теории Дебая–Хюккеля (электрофоретический и релаксационный эффекты; уравнение Онзагера; эффекты Вина и Дебая–Фалькенгагена).

Представление о структуре и электропроводности неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Полимерные электролиты. Растворы, содержащие сольватированные электроны.

### **Основы термодинамики гетерогенных электрохимических систем**

Понятие об электрохимическом потенциале. Условие электрохимического равновесия на межфазной границе. Скачки потенциала на границах раздела фаз; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Понятие электродного потенциала; стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Взаимные превращения химической и электрической энергии в электрохимической системе. Термодинамика гальванического элемента; уравнение Гиббса—Гельмгольца. Электрохимические цепи. Классификация. Диффузионный потенциал, методы его элиминирования. Методы определения коэффициентов активности, констант равновесия ионных реакций и чисел переноса на основе измерений электродвижущих сил. Электрохимическое равновесие на границе двух несмешивающихся жидкостей, на мембранах и ион-селективных электродах. Принцип работы стеклянного электрода. Электрохимические сенсоры.

### **Двойной электрический слой и явления адсорбции на межфазных границах**

Механизм образования и принципы экспериментальных методов изучения двойного электрического слоя. Электрокапиллярные явления на жидких и твердых электродах. Поверхностный избыток, адсорбционное уравнение Гиббса. Вывод и проверка общего уравнения электрокапиллярности. Зависимость пограничного натяжения от потенциала, состава раствора, температуры и природы металла. Понятие о полном и свободном заряде электрода. Потенциалы нулевого свободного и нулевого полного заряда; методы их определения. Проблемы Вольта и абсолютного скачка потенциала. Импеданс электрода и эквивалентные электрохимические схемы. Емкость двойного электрического слоя; ее зависимость от потенциала электрода, состава раствора и его концентрации. Методы изучения двойного слоя: адсорбционный метод, методы кривых заряжения, вольтамперометрии, изоэлектрических сдвигов потенциала, радиоактивных индикаторов. Оптические и рентгеновские методы изучения границы раздела электрод-раствор. Модельные теории двойного слоя. Вывод уравнений для заряда электрода в теориях Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма. Эффект Есина-Маркова. Явление частичного переноса заряда при адсорбции ионов. Гидрофильность поверхности. Методы изучения и теория обратимой адсорбции органических соединений на электродах. Двумерные фазовые слои и фазовые переходы в поверхностных слоях. Методы изучения и характерные особенности адсорбции органических веществ на металлах платиновой группы.

Строение двойного слоя на оксидных и полупроводниковых электродах. Двойной электрический слой на границе электрод/расплав и электрод/твердый электролит.

Кристаллографическая структура поверхности и ее роль в строении двойного электрического слоя. Понятие о фрактальных поверхностях. Методы определения величины истинной поверхности электродов.

### **Кинетика электродных процессов**

Основные явления при электролизе. Законы Фарадея. Понятие выхода по току. Измерение количества электричества с помощью кулометров.

Общая характеристика электродных процессов и понятие лимитирующей стадии. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Стационарная диффузия и роль явлений миграции в этих процессах. Теория конвективной диффузии. Вращающийся дисковый электрод и его использование для изучения электрохимической кинетики.

Теория полярографического метода. Полярографические максимумы и их теоретическая интерпретация. Вольтамперометрия. Хронопотенциометрия. Основные принципы релаксационных методов изучения электрохимической кинетики (импульсный потенциостатический метод, импульсный гальваностатические методы, кулоностатический метод, электрохимическая импедансная спектроскопия).

Основные положения теории замедленного разряда. Ток обмена. Зависимость скорости реакции от температуры. Идеальная и реальная энергии активации. Влияние структуры двойного электрического слоя и природы электрода на скорость стадии разряда. Обычный, безбарьерный и безактивационный разряд. Физический смысл коэффициента переноса в рамках современной квантово-механической теории элементарного акта электродных реакций. Роль работы выхода электрона в кинетике электродных процессов. Уравнение Тафеля.

Теория и методы изучения электрохимических процессов, включающих гомогенные или гетерогенные химические стадии. Кинетические и каталитические токи. Влияние комплексообразования на кинетику электродных реакций.

Стадийный перенос электронов в электрохимических реакциях. Механизм реакции выделения водорода и электровосстановления кислорода на различных электродах. Роль адсорбции поверхностно-активных веществ в электрохимической кинетике. Кинетика электрохимических реакций с участием органических веществ. Общие методы установления механизма сложной электрохимической реакции.

Термодинамика и кинетика электрохимической нуклеации. Механизм реакций, протекающих с образованием новой фазы. Методы изучения начальных стадий электрокристаллизации. Перенапряжение при образовании двумерных и трехмерных зародышей. Теория поверхностной диффузии адатомов. Электроосаждение металлов. Механизм и кинетика образования дендритных осадков металлов.

Электрохимическая теория коррозии металлов. Сопряженные реакции в процессе растворения металлов. Стационарные потенциалы. Пассивация металлов и полупроводников. Механизмы роста оксидных пленок. Типы локальной коррозии. Методы защиты металлов от коррозии и методы коррозионного контроля.

### **Фундаментальные аспекты электрохимии проводящих полимеров.**

Явление электрохимической интеркаляции. Электрохимические свойства интеркалированных материалов.

Фотоэлектрохимия. Лазерная электрохимия.

Периодические и хаотические явления в электрохимических системах.

### **Вопросы для вступительного испытания**

Электрохимический синтез, электролиз и размерная обработка материалов

Химические источники электрической энергии  
Основные электрохимические явления при электролизе. Законы Фарадея.  
Природа и механизм возникновения электродного потенциала. Термодинамическая формула для равновесного электродного потенциала.  
Электрохимические цепи. Классификация. Диффузионный потенциал, методы его элиминирования.  
Электрокапиллярные явления на поверхности жидких и твердых электродов.  
Строение двойного электрического слоя на границе электрод-электролит.  
Кинетика электрохимических процессов. Диффузионное перенапряжение.  
Электрохимическое перенапряжение. Основные положения теории замедленного разряда.  
Основные закономерности смешанной кинетики.  
Перенапряжение кристаллизации.  
Основные закономерности анодного растворения металлов.  
Электрохимическая теория коррозии металлов. Сопряженные реакции в процессе растворения металлов.

#### **Список рекомендуемой литературы (основная и дополнительная)**

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для вузов.-М.: Химия, 2010. 624 с.
2. Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. Физико-химические основы электрохимии: Учебник. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 424с.
3. Электроаналитические методы: теория и практика./ Под ред. Ф.Шольца. М.: БИНОМ ЛЗ, 2009. – 326с.
4. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии / М.: издательский дом «Интеллект», 2013. – 448 с.
5. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Тимовнов А.М. Теоретическая электрохимия. М.: ООО «ГИД «Студент»», 2013. – 494 с.
6. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высш.шк.1984.
7. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980.
8. Глазов В.М. Основы физической химии. М.: Высш. шк., 1981.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высш.шк.1978
10. Байрамов В. М. Основы электрохимии М.: Академия. 2005, 240 с.
11. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш.шк., 1978.

## **2.6 Научная специальность 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»**

### **Содержание программы**

Полимерное состояние вещества. Классификация полимеров по химическому и пространственному строению цепи. Синтез полимеров. Ионная и радикальная полимеризация. Стереоспецифическая полимеризация. Поликонденсация. Механизм реакций. Примеры поликонденсационных полимеров. Получение сетчатых полимеров в реакциях полимеризации, поликонденсации, сшивания макромолекул. Химические свойства полимеров. Реакции звеньев и реакции макромолекул.

Особенности понятия "молекулярная масса" для полимеров. Методы определения молекулярных масс.

Гибкость макромолекул. Факторы, определяющие гибкость цепи. Конформации и конфигурации макромолекул.

Высокоэластическое состояние полимеров. Механические свойства эластомеров. Релаксационные явления, их роль в развитии высокоэластической деформации. Стеклообразное состояние полимеров. Температура стеклования, факторы на нее влияющие. Механические свойства полимерных стекол. Кристаллическое состояние полимеров, его особенности. Влияние химического строения полимера на способность кристаллизоваться. Морфология полимерных кристаллов.

Растворы полимеров в низкомолекулярных жидкостях, их особенности. Набухание. Фазовые диаграммы растворов полимеров.

### **Вопросы для вступительного испытания**

Полимерное состояние вещества. Классификация полимеров по химическому и пространственному строению цепи.

Синтез полимеров. Ионная и радикальная полимеризация. Стереоспецифическая полимеризация.

Поликонденсация. Механизм реакций. Примеры поликонденсационных полимеров.

Получение сетчатых полимеров в реакциях полимеризации, поликонденсации, сшивания макромолекул.

Химические свойства полимеров. Реакции звеньев и реакции макромолекул.

Особенности понятия "молекулярная масса" для полимеров. Методы определения молекулярных масс. Гибкость макромолекул. Факторы, определяющие гибкость цепи. Конформации и конфигурации макромолекул.

Высокоэластическое состояние полимеров. Механические свойства эластомеров. Релаксационные явления, их роль в развитии высокоэластической деформации.

Стеклообразное состояние полимеров. Температура стеклования, факторы на нее влияющие. Механические свойства полимерных стекол.

Кристаллическое состояние полимеров, его особенности. Влияние химического строения полимера на способность кристаллизоваться. Морфология полимерных кристаллов.

Растворы полимеров в низкомолекулярных жидкостях, их особенности. Набухание. Фазовые диаграммы растворов полимеров.

### **Список рекомендуемой литературы (основная и дополнительная)**

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
2. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2003.
3. Виноградова С.В., Васнев В.А., Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
4. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. Екатеринбург, АМБ, 2011.
5. Вшивков С.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П. Термодинамика полимерных систем. Екатеринбург, АМБ, 2011.
6. Вшивков С.А., Зубарев А.Ю., Сафронов А.П. Самоорганизация, фазовые переходы и свойства анизотропных сред в магнитном и механическом полях. Екатеринбург, АМБ, 2011.
7. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.
8. Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1989.
9. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.

10. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
11. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
12. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1983.
13. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
14. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1992.
15. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1987.
16. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
17. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л. Химия, 1985.
18. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высш. шк., 1979.
19. Бартенев Г.М. Прочность и разрушение полимеров. М.: Химия, 1984.
20. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1978.
21. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1974.
22. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.

## **2.7 Научная специальность 1.4.15. «Химия твердого тела»**

### **Содержание программы**

Особенности кристаллического состояния вещества. Процессы упорядочения и разупорядочения в кристаллах. Понятие о симметрии. Трансляционная симметрия. Пространственная решетка. Точечные группы (классы) симметрии. Пространственные группы симметрии. Сингонии. Решетки Бравэ. Символы узлов, рядов, плоскостей. Индексы Миллера. Эффективные радиусы атомов и ионов. Плотнейшие упаковки и полиэдрические модели. Изоструктурность, изоморфизм и полиморфизм.

Статистико-термодинамическая модель реального кристалла. Идеальный кристалл. Дефекты кристаллической структуры. Равновесные и неравновесные дефекты. Точечные дефекты, электронное разупорядочение в кристалле. Типы атомного разупорядочения: Шоттки, Френкеля. Нестехиометрические соединения. Химическая термодинамика кристалла с дефектами. Зависимость концентрации дефектов от температуры. Квазихимический подход. Энергия образования дефектов. Термическое равновесие дефектов. Равновесие "кристалл-газ". Примесное разупорядочение кристаллов. Модели упорядочения и взаимодействия дефектов. Взаимопроращение структур. Непрерывно адаптированные структуры.

Методы определения структуры кристаллов. Методы определения нестехиометрии кристаллов.

Стадийность твердофазных превращений. Последовательное и параллельное протекание стадий. Индукционный период. Понятие лимитирующей стадии. Законы зародышеобразования. Модели образования и роста зародышей. Диффузионный перенос. Объемная, поверхностная и зернограничная диффузия. Реакции в смесях порошков. Распределение частиц по размерам. Модельные методы изучения реакций типа твердое/твердое и твердое/газ. Модельные представления о механизме реакций твердое/газ. Окисление металлов.

Классификация твердофазных материалов по функциональным свойствам. Ионная проводимость и твердые электролиты. Суперионные проводники. Катионные проводники.

Кислород-ионные проводники. Диэлектрики. Химическая и физическая природа диэлектриков. Сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и пьезоэлектрики. Магнитные материалы. Сверхпроводящие материалы. Традиционные (металлические и интерметаллические) и высокотемпературные (оксидные) сверхпроводники. Области применения, взаимосвязь структуры и свойств.

### **Вопросы для вступительного испытания**

Особенности кристаллического состояния вещества. Процессы упорядочения и разупорядочения в веществе. Понятие о симметрии.

Пространственная решетка. Точечные группы (классы) симметрии. Пространственные группы симметрии. Сингонии. Решетки Бравэ. Символы узлов, рядов, плоскостей. Индексы Миллера. Эффективные радиусы атомов и ионов. Плотнейшие упаковки и полиэдрические модели. Изоструктурность, изоморфизм и полиморфизм.

Статистико-термодинамическая модель реального кристалла. Идеальный кристалл. Дефекты кристаллической структуры. Равновесные и неравновесные дефекты. Точечные дефекты, электронное разупорядочение в кристаллах.

Типы атомного разупорядочения: Шоттки, Френкеля. Химическая термодинамика кристалла с дефектами.

Зависимость концентрации дефектов от температуры. Квазихимический подход. Энергия образования дефектов. Термическое равновесие дефектов.

Равновесие "кристалл-газ". Примесное разупорядочение кристаллов.

Модели упорядочения и взаимодействия дефектов. Взаимопрорастание структур. Непрерывно адаптированные структуры.

Стадийность твердофазных превращений. Последовательное и параллельное протекание стадий. Индукционный период. Учение о лимитирующей стадии. Законы зародышеобразования. Модели образования и роста зародышей.

Диффузионный перенос. Объемная, поверхностная и зернограничная диффузия. Реакции в смесях порошков. Распределение частиц по размерам.

Модельные методы изучения реакций типа твердое/твердое и твердое/газ. Модельные представления о механизме реакций твердое/газ. Окисление металлов.

Классификация твердофазных материалов по функциональным свойствам. Ионная проводимость и твердые электролиты. Суперионные проводники. Катионные проводники. Кислород-ионные проводники.

Диэлектрики. Химическая и физическая природа диэлектриков. Наведенная и спонтанная поляризация. Сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и пьезоэлектрики.

Магнитные материалы. Функциональные параметры. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Области применения, взаимосвязь структуры и свойств. Сверхпроводящие материалы. Традиционные (металлы и интерметаллиды) и высокотемпературные (оксиды) сверхпроводники.

### **Список рекомендуемой литературы (основная и дополнительная)**

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела, т.1,2, СПб.: Изд-во СПбГУ, т.1, 2000, 616 с; т.2. 2010, 1000 с.
2. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М.: 1984, 304 с.

3. Ковтуненко И.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: 1993, 352 с.
4. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. М.: 1975.
5. Бокий Г.В. Кристаллография. М.: 1979.
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: 1978.
7. Третьяков Ю.Д., Лепис У. Химия и технология твердофазных материалов. М.: 1985, 286 с.
8. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложение. М.: 1987, ч.1. 508 с.; ч.2. 316 с.
9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: 1973, 243 с.
10. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: 1982.
11. Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов. М.: 2006. 287 с.
12. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Техносфера, 2005. 232 с.
13. Синельников Б.М. Химия кристаллов с дефектами. Москва. Высшая школа, 2005. 222с.
14. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва. Физматлит, 2005. 287 с.
15. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: 1983, т.1. 381с.; т.2. 332с.
16. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск, 1978, 117 с.
17. Фистуль Ф.Й. Физика и химия твердого тела. М.: 1995, т.1. 480 с.; т.2. 320 с.
18. Мурин И.В., Привалов А.Ф. Применение ЯМР в химии твердого тела. СПб.: 1992.
19. Эварестов Р.А. Квантово-химические методы в теории твердого тела. СПб.: 1982.

## **2.8 Научная специальность 1.4.16. «Медицинская химия»**

### **Содержание программы**

Предмет медицинской химии. Биологические мишени для действия лекарств. Ферменты, классификация ферментов. Рецепторы, нуклеиновые кислоты, липидные мембраны, ионные каналы. Функционирование рецептора ионного канала. Рецепторы, сопряженные с G-белком, строение. Рецепторы, сопряженные с ферментами: рецепторы тирозин-киназы (рецептор эпидермального фактора роста, инсулиновый рецептор, рецептор гормона роста). Внутриклеточные рецепторы.

Взаимодействие препарата с мишенью. Концепция «ключ-замок». Конкурентное и неконкурентное ингибирование. Сульфаниламиды - конкурентные ингибиторы дигидроптероат-синтетазы. Ингибиторы переходного состояния: противолейкемический препарат пентостатин, ингибирующий аденозин-деаминазу. Кинетика ферментативных реакций в присутствии конкурентного и неконкурентного ингибитора. Ферменты-изозимы на примере циклооксигеназ, моноаминоксидаз, цитохром Р450-зависимых монооксигеназ. Ионные каналы мембраны. Антибиотик-каналообразователь группы полиеновых макролидов - амфотерицин В.

Понятие об агонистах и антагонистах. Частичные агонисты, обратные агонисты. Электростатические взаимодействия, ионные связи, заряд-дипольное, диполь-дипольное, индуктивное,  $\pi$ -катионное, арен-ареновое взаимодействия, водородные связи, Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Стерические взаимодействия. Стереохимические аспекты действия лекарств. Фармакофорные группы.

Фармакокинетика лекарственных препаратов. Пути введения лекарственных препаратов. Растворимость и липофильность. Объем распределения, клиренс, биодоступность. Проникновение лекарственных веществ через биологические мембраны. Трансмембранное перемещение жирорастворимых и водорастворимых веществ. Толерантность и лекарственная зависимость. Пути метаболизма лекарственных препаратов. Токсичность лекарственных препаратов.

Подходы к дизайну лекарственных препаратов. Зависимость «структура-активность», методы QSAR. Правила Липински. Комбинаторная химия и высокопроизводительный скрининг. Понятие «соединение-лидер». Использование веществ природного происхождения, полусинтетические препараты. Концепция антиметаболитов. Концепция пролекарств. Дизайн препаратов «de novo». Молекулярный докинг. Биоизостеризм. Общие сведения о дизайне антагонистов. Антагонисты, идеально подходящие к центру связывания. Нахождение других связывающих областей, которые не задействованы во взаимодействии с природным мессенджером. «Umbrella» - эффект.

Влияние атома фтора на специфическое взаимодействие с ферментами, биодоступность и метаболическую стабильность. Методы введения фтора и фторалкильных группировок. Области применения фторсодержащих лекарственных препаратов (фторхинолоны, фторурацил, капецитабин, флударабин, касодекс, флувастатин, тикагрелор, розувастатин, флуконазол и аналоги, эмтрицитабин)

Этапы создания лекарственного препарата. Виртуальный скрининг. Исследования *in vitro*, *in vivo*, клинические исследования.

Классификация лекарственных препаратов. Дизайн противоопухолевых препаратов. Металлирующие агенты (цисплатин и аналоги). Алкилирующие агенты-противоопухолевые средства: мелфалан, нитрозомочевины, бусульфан, темазоломид. Противоопухолевые препараты – ингибиторы рецептора эпидермального фактора роста. Ариоаминохиназолины (гефитиниб и др.). Иматиниб – селективный ингибитор гибридной киназы Vcr-Abl. Жизненный цикл клетки. Циклин-зависимые киназы как мишени противоопухолевых препаратов. Флавопиридол. R-Росковитин. Вемурафениб. Руксолитиниб, кризотиниб, сорафениб. Сунитиниб. Противоопухолевые препараты – ингибиторы ароматазы (эксеместан, анастрозол, летрозол).

Антибиотики, их классификация. Типы интеркаляции. Антрациклины. Препараты-интеркаляторы: доксорубин и аналоги, дактиномицин, блеомицин. Блокаторы комплекса ДНК-топоизомераза (камптотecin, тенипозид, фторхинолоны).

Дизайн противовирусных препаратов. Основные стадии вирусного инфицирования. Ферменты, ответственные за инфекционные процессы. Ингибиторы обратной транскриптазы, терминаторы построения вирусной цепи нуклеиновых кислот – ацикловир и аналоги.

Противогрибковые препараты. Принципы действия, основные представители.

Анальгетики. Опиатные рецепторы: классификация, особенности механизма действия, эндогенные лиганды. Морфин и основные соотношения «структура–свойство» для его аналогов. Возможные пути устранения наркотических свойств лигандов опиатных рецепторов. Структуры соединений, селективных к определенным подтипам опиатных рецепторов. Налоксон, его клиническое применение.

### **Вопросы для вступительного испытания**

Биологические мишени для действия лекарств. Ферменты, рецепторы, липидные мембраны, ионные каналы, пептидные гормоны-мессенджеры.

Связывающие взаимодействия между ферментом и субстратом. Конкурентные и неконкурентные ингибиторы. Сульфаниламиды – конкурентные ингибиторы дигидроптероат-синтетазы.

Подходы к дизайну лекарственных препаратов. Зависимость «структура-активность», методы QSAR. Дизайн препаратов «de novo». Молекулярный докинг. Биоизостеризм.

Фармакокинетика лекарственных препаратов. Пути метаболизма лекарственных препаратов. Этапы создания лекарственных препаратов. Виртуальный скрининг. Исследования *in vitro*, *in vivo*, клинические исследования.

Противоопухолевые препараты. Ингибиторы рецептора эпидермального фактора.

Антибиотики. Бета-лактамы антибиотики – ингибиторы транспептидазы бактерий. Фторхинолоны.

Основные стадии вирусного инфицирования. Ферменты, ответственные за инфекционные процессы. Противовирусные препараты. Ингибиторы обратной транскриптазы, терминаторы построения вирусной цепи нуклеиновых кислот – ацикловир и аналоги.

Противогрибковые препараты. Принципы действия, основные представители.

Дизайн фторсодержащих лекарственных средств. Введение атома фтора как способ улучшения связывания с мишенью, улучшение биодоступности и блокировки метаболического окисления.

### **Список рекомендуемой литературы (основная и дополнительная)**

1. The Practice of Medicinal Chemistry. 3rd Edition. Ed. Wermuth C. / London: Academic Press, 2008. – 941 p.
2. Орлов В.Д., Липсон В.В., Иванов В.В. Медицинская химия. / Харьков: Фолио, 2005. – 461 с.
3. Граник В.Г. Основы медицинской химии. / М.: Вузовская книга, 2001. – 384 с.
4. Corey E. J., Kürti L., Czako B. Molecules and Medicine. / New York: Wiley, 2007. – 272 p.

### **3. Рекомендуемые Интернет-ресурсы**

1. Инженерный справочник - <http://www.dpva.info/>.
2. Физический справочник - [http://www.all-fizika.com/article/index.php?id\\_article=3](http://www.all-fizika.com/article/index.php?id_article=3).
3. Официальный сайт ГК «Росатом» - <http://www.rosatom.ru/>.
4. Официальный сайт ОАО «Чепецкий механический завод» - <http://www.chmz.net/>.
5. XuMuK.ru - САЙТ О ХИМИИ - <http://www.xumuk.ru/>.
6. Каталог химических ресурсов - [http://www.chemport.ru/catalog\\_tree.php](http://www.chemport.ru/catalog_tree.php).
7. WebElements Онлайн - <http://www.webelements.narod.ru/>.
8. Государственная публичная научно-техническая библиотека России URL: <http://www.gpntb.ru/>. Интернет-портал «Информационно-коммуникационные технологии в образовании» [сайт]. URL: [www.ict.edu.ru](http://www.ict.edu.ru)
9. Информационно-поисковая система Google [сайт]. URL: [www.google.ru](http://www.google.ru)
10. Научная электронная библиотека <http://www.eLIBRARY.ru/>.
11. Национальный открытый интернет-университет «ИНТУИТ» [сайт]. URL: [www.intuit.ru](http://www.intuit.ru);
12. Российская Государственная библиотека URL: <http://www.rsl.ru/>.
13. Российская национальная библиотека URL: <http://www.nlr.ru/>.
14. Российский портал открытого образования [сайт]. URL: [www.openet.edu.ru](http://www.openet.edu.ru);

#### **4. Критерии оценки знаний претендентов на поступление в аспирантуру по группе научных специальностей 1.4. «Химические науки»**

Оценка ответов претендентов на поступление в аспирантуру по данной группе научных специальностей производится по столбальной шкале и выставляется согласно критериям, приведенным в таблице. Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительных испытаний - 30 (тридцать) баллов.

Критерии оценки ответов претендентов при поступлении в аспирантуру

Оценка	Критерии
80-100 баллов	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ответы на поставленные вопросы излагаются логично, последовательно и не требуют дополнительных пояснений.</li> <li>2. Демонстрируются глубокие знания по дисциплине.</li> <li>3. Делаются обоснованные выводы.</li> <li>4. Ответ самостоятельный, при ответе использованы знания, приобретённые ранее.</li> </ol>
60-79 баллов	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ответы на поставленные вопросы излагаются систематизировано и последовательно.</li> <li>2. Демонстрируется умение анализировать материал, однако не все выводы носят аргументированный и доказательный характер.</li> <li>3. Материал излагается уверенно, в основном правильно даны все определения и понятия.</li> <li>4. Допущены небольшие неточности при выводах и использовании терминов.</li> </ol>
30-59 баллов	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Допускаются нарушения в последовательности изложения при ответе.</li> <li>2. Демонстрируются поверхностные знания дисциплины.</li> <li>3. Имеются затруднения с выводами.</li> <li>4. Определения и понятия даны не чётко.</li> </ol>
0-29 баллов	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Материал излагается непоследовательно, сбивчиво, не представляет определённой системы знаний по дисциплине.</li> <li>2. Не даны ответы на дополнительные вопросы комиссии.</li> <li>3. Допущены грубые ошибки в определениях и понятиях.</li> </ol>

Программу вступительного испытания в аспирантуру по группе специальностей  
1.4. «Химические науки» разработали:

Заведующий кафедрой  
физической и неорганической  
химии ИЕНиМ, д.х.н., проф.

  
(подпись)

(Черепанов В.А.)

Профессор кафедры физической  
и неорганической химии ИЕНиМ,  
д.х.н., проф.

  
(подпись)

(Анимица И.Е.)

Заведующий кафедрой  
органической химии и  
высокомолекулярных соединений ИЕНиМ,  
д.х.н., проф.

  
(подпись)

(Сосновских В.Я.)

Профессор кафедры  
органической химии и  
высокомолекулярных соединений ИЕНиМ,  
д.х.н., проф.

  
(подпись)

(Вшивков С.А.)

Заведующий кафедрой  
аналитической химии и  
химии окружающей среды ИЕНиМ,  
д.х.н., проф.

  
(подпись)

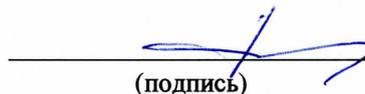
(Неудачина Л.К.)

Профессор кафедры технологии  
электрохимических производств ХТИ,  
д.х.н., проф.

  
(подпись)

(Останина Т.Н.)

Заведующий кафедрой органической  
и биомолекулярной химии ХТИ,  
д.х.н., чл.-корр. РАН

  
(подпись)

(Русинов В.Л.)

Заведующий кафедрой  
аналитической химии ХТИ,  
д.х.н., проф.

  
(подпись)

(Козицина А.Н.)

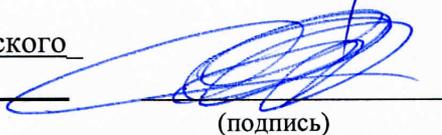
**Лист согласования**

Директор Института  
естественных наук и математики  
(название института)

  
(подпись)

(Рогожин С.А.)

Директор Химико-технологического  
института  
(название института)

  
(подпись)

(Вараксин М.В.)