

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)



Утверждаю
Директор ИХТТ УрО РАН

В.Л.Кожевников

«29» мая 2015 г.

ПРОГРАММА

вступительных испытаний при приеме на обучение по программам подготовки
научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальной дисциплине

по направлению подготовки: 04.06.01 - Химические науки
направленности (профили) - неорганическая химия, аналитическая химия,
физическая химия, химия твердого тела

Екатеринбург
2015

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая программа разработана в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по программам специалитета и магистратуры по направлению 04.06.00 – Химия.

Программа определяет требования к содержанию вступительных испытаний при приеме на обучение по программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальной дисциплине по направлению подготовки 04.06.01 - Химические науки и направленностям (профилям) - неорганическая химия, аналитическая химия, физическая химия, химия твердого тела.

Предназначена для выпускников высших учебных заведений химических и естественно-научных специальностей, поступающих в аспирантуру по направлению подготовки 04.06.01 - Химические науки и направленностям (профилям) - неорганическая химия, аналитическая химия, физическая химия, химия твердого тела.

Основной целью вступительного экзамена в аспирантуру по направлению 04.06.01 - Химические науки является выявление знаний и умений в таких областях как:

- понимание методологических основ дисциплин неорганическая химия, аналитическая химия, физическая химия и химия твердого тела;
- знание основ общей химии;
- знание фундаментальных понятий и принципов неорганической, аналитической, физической химии и химии твердого тела;
- знание научно – методологических и методических основ физико-химических исследований;
- знание современных методов обработки, систематизации и интерпретации термодинамических, кинетических, аналитических, структурных данных;
- умение выявлять, анализировать и интерпретировать закономерности в строении вещества, проводить физико-химические экспериментальные и теоретические исследования термодинамических свойств веществ и кинетики химических реакций; разрабатывать физико-химические основы инновационных технологических процессов для создания новых функциональных материалов.

2. СТРУКТУРА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ. МЕТОДИКА ЕГО ПРОВЕДЕНИЯ

Экзамен проводится на русском языке в устно-письменной форме по билетам. Билеты составляются по каждой направленности (профилю). Билет содержит 3 вопроса по выбранному поступающим в аспирантуру профилю.

На вступительном экзамене поступающий в аспирантуру должен продемонстрировать основные компетенции, сформированные в результате освоения дисциплин «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Физическая химия» и «Химия твердого тела» и смежных с ними дисциплин в высшем учебном заведении по программам специалитета и магистратуры.

Структура экзамена:

1. Устный ответ на три вопроса из перечня вопросов к вступительным испытаниям. Время подготовки ответа – 60 мин.

2. Беседа с экзаменационной комиссией по вопросам, связанным с научными интересами поступающего в аспирантуру.

Все поступающие получают билеты одновременно, время подготовки ответа – 60 минут. После ответа на предложенные в билете вопросы, члены экзаменационной комиссии задают поступающему вопросы, связанные с его научными интересами. Уровень знаний поступающего оценивается экзаменационной комиссией по пятибалльной системе.

3. ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ К ВСТУПИТЕЛЬНЫМ ИСПЫТАНИЯМ

ЧАСТЬ I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Содержание периодического закона. Предсказание Д.И. Менделеевым свойств неизвестных элементов. Современная интерпретация периодического закона. Варианты периодической таблицы. Типические элементы. Полные и неполные электронные аналоги. Изменение важнейших свойств элементов по группам и периодам периодической системы.

Основополагающие представления о химической связи. Природа химической связи. Ковалентная, ионная, металлическая и ионная связь. Химическая связь с позиций методов молекулярных орбиталей и валентных связей. Гибридизация атомных электронных орбиталей. Химическая связь в гомоядерных двухатомных молекулах элементов второго периода с позиций методов МО и ВС. Схемы МО для молекул начала и конца второго периода.

Термохимия. Изменение энтальпии как характеристика теплового эффекта химической реакции. Эндо- и экзотермические реакции. Закон Гесса. Стандартное состояние и стандартная энтальпия образования вещества. Термохимические циклы. Расчеты тепловых эффектов реакций. Энтальпия атомизации веществ и средняя энергия связи в многоатомных молекулах.

Скорость химической реакции и факторы ее определяющие. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Константа скорости реакции, и ее зависимость от температуры. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Химическое равновесие. Константа химического равновесия и различные способы ее выражения. Связь константы химического равновесия со стандартным изменением энергии Гиббса.

Водные растворы электролитов. Электролитическая диссоциация растворенных веществ. Сильные и слабые электролиты. Константа и степень диссоциации электролита. Закон разбавления. Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза. Ступенчатый характер гидролиза. Обратимый и необратимый гидролиз. Буферные растворы.

Окислительно – восстановительные равновесия в растворах. Уравнение Нернста. Влияние рН на величину восстановительного потенциала. Стандартные условия и стандартный потенциал полуреакции. Таблицы стандартных восстановительных потенциалов. Использование табличных данных для оценки возможности протекания окислительно – восстановительных реакций.

Теория строения органических соединений А.М.Бутлерова. Типы гибридизаций атома углерода в органических соединениях. Типы химической связи. Принципы номенклатуры ИЮПАК органических соединений. Основные понятия: изомерия, классификация органических реакций по механизму (направлению).

ЧАСТЬ II. ВОПРОСЫ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ РАЗДЕЛОВ

РАЗДЕЛ 1. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Общие вопросы

Основы атомно-молекулярного учения. Основные понятия химии: атом, молекула, химический элемент, изотопы, простое и сложное вещество, эквивалент, моль. Основные стехиометрические законы, их развитие.

Квантовомеханическая модель атома. Развитие представлений о строении атома: ядро, протоны, нейтроны, электроны. Волновая теория строения атома, двойственная природа электрона, принцип неопределённости. Квантовомеханические представления о строении электронных оболочек атома: понятие о волновой функции, электронной плотности и её радиальном распределении в атоме водорода, радиусе атома, квантовых числах, s-, p-, d- и f-состояниях электронов, энергетическом уровне, подуровне, атомной орбитали.

Принцип Паули и емкость электронных оболочек, правило Хунда. Строение электронных оболочек многоэлектронных атомов, энергия атомных орбиталей.

Периодический закон Д.И.Менделеева, развитие учения о периодичности. Периодическая система элементов. Длинная и короткая формы периодической системы, периоды, группы и подгруппы, семейства элементов. Периодичность изменения свойств атомов (радиусов, ионизационных потенциалов, сродства к электрону, электроотрицательности) как следствие периодичности изменения структур электронных оболочек атомов. Периодичность изменения химических свойств простых веществ и химических соединений (кислотно-основных, окислительно-восстановительных) по периодам и группам. Изменение валентности по периодам и группам. Изменение свойств элементов по периодам и группам в зависимости от структуры внешней и предвнешней электронных оболочек и радиусов атомов.

Теории химической связи и валентности. Механизм образования химической связи, её характеристики, типы связей. Свойства ковалентной связи: насыщенность связи, понятие валентности, развитие этого понятия; направленность ковалентной связи. Теории ковалентной связи: теория валентных связей (ВС), теория молекулярных орбиталей (МО). Концепция гибридизации атомных орбиталей, пространственное строение молекул и ионов. Ионная связь. Свойства ионной связи, отличие в свойствах соединений с ионной и ковалентной связью. Трактовка полярных связей согласно концепции поляризации ионов. Металлическая связь. Водородная связь.

Связь в газообразных, жидких и твердых веществах. Силы межмолекулярного взаимодействия. Агрегатное состояние веществ как проявление взаимодействия между

атомами и молекулами. Строение веществ в конденсированном состоянии. Типы кристаллических решеток. Зависимость физических свойств веществ от их структуры.

Химия элементов главных подгрупп

Химические свойства конкретного элемента или группы элементов предлагается обсуждать по единому плану.

1. Энергетические уровни атомов. Закономерности в изменении радиусов атомов (ионов), энергии ионизации, сродства к электрону.
2. Проявляемые степени окисления элементов. Закономерности обсуждения их устойчивости с обсуждением причин.
3. Специфика элементов подгруппы сравнительно с соседними элементами (справа и слева в таблице Д.И. Менделеева).
4. Свойства простых веществ и их строение, Типы связей; физические и химические свойства, закономерности их изменения в подгруппах, группах, периодах.
5. Методы получения основных соединений в лабораторных и промышленных условиях.
6. Водородные соединения элементов и их свойства.
7. Оксиды, гидроксиды. Изменение полярности связей Э–О, Э–Н, Э–О–Н. Диссоциация гидроксидов по кислотному, основному и амфотерному типам. Донорно-акцепторные свойства элементов и их способность к комплексообразованию.

Водород. Водород в природе. Изотопы водорода. Валентные возможности атома и характерные степени окисления. Молекула H_2 . Получение водорода. Физические и химические свойства простого вещества. Растворение водорода в металлах. Атомарный водород, его получение и устойчивость. Ковалентные соединения водорода. Ионы H^+ и H^- , их взаимодействие с водой. Водородная связь, причины ее образования, способ описания.

Кислород. Положение в периодической системе. Кислород в природе. Изотопы кислорода. Валентные возможности атома и характерные степени окисления. Молекула O_2 . Получение кислорода. Физические и химические свойства простого вещества. Аллотропия кислорода, озон. Озон в атмосфере. Взаимодействие кислорода с водородом, цепной механизм реакции горения водорода. Соединения кислорода с водородом: гидроксил, вода, пероксид водорода. Термическое и фотохимическое разложение воды. Получение и свойства пероксида водорода. H_2O_2 как окислитель и как восстановитель. Применение пероксида водорода. Состояния кислорода в его соединениях. Оксиды и их классификация. Пероксиды и пероксидная группировка. Ионы O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- . Супероксиды, озониды, их взаимодействие с водой, кислотами и щелочами.

Элементы VII группы. Галогены. Общая характеристика группы. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Валентные возможности атомов и характерные степени окисления. Простые вещества, характеристики молекул X_2 . Соединения с водородом. Энергетические характеристики, характер связи и электронное строение молекул HX . Методы получения и физические свойства галогеноводородов. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства, реакционная способность. Галогенидные ионы и их состояние в водных растворах. Галогениды металлов. Оксиды галогенов. Оксокислоты галогенов. Термодинамическая

неустойчивость большинства оксокислот. Особенности хлорной и йодной кислот. Соединения галогенов друг с другом. Взаимодействие простых веществ с водой, кислыми и щелочными растворами. Окислительно-восстановительные свойства соединений в водных растворах.

Элементы VI Группы. Халькогены. Общая характеристика группы. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Валентные возможности атомов и характерные степени окисления. Простые вещества, аллотропия, катенация, характеристики молекул X_2 и X_8 . Соединения халькогенов с водородом. Халькогенидные ионы и их состояние в водных растворах. Халькогениды металлов. Оксиды халькогенов. Взаимодействие оксидов с водой и щелочами. Кислоты H_2XO_3 и H_2XO_4 : строение молекул, химические свойства, методы получения. Особенности селеновой и теллуровой кислот. Окислительно-восстановительные реакции халькогенов и их соединений в водных растворах. Взаимодействие простых веществ с водой, кислыми и щелочными растворами. Окислительно-восстановительные свойства соединений в водных растворах.

Элементы V группы. Общая характеристика группы. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Простые вещества, аллотропия. Азот, физические и химические свойства. Аммиак, промышленный синтез, физические и химические свойства аммиака. Соли аммония. Азотная кислота, соли азотной кислоты, азотные удобрения. Фосфор, аллотропные формы, физические и химические свойства. Оксид фосфора(V). Фосфорная кислота и ее соли, фосфорные удобрения. Окислительные и восстановительные свойства соединений фосфора и его аналогов.

Элементы IV группы. Общая характеристика группы. Особенности строения электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Простые вещества, аллотропия. Неорганическая химия углерода. Алмаз, графит, карбины, фуллерены. Соединения графита. Метан и углеводороды. Карбиды металлов. Оксиды углерода, энергетика, строение молекул и свойства. Оксокислоты углерода. Карбонаты. Карбонатное равновесие в природе. Галогениды и оксогалогениды углерода. Сероуглерод и другие соединения с серой. Соединения с азотом: циан, дициан, синильная кислота. Циановая, изоциановая, гремучая кислоты. Тиоциановая кислота. Органические соединения. Соединения элементов подгруппы кремния с водородом. Характер связи, энергетика и строение молекул $ХН_4$. Методы получения и химические свойства. Силициды. Кремнийорганические соединения. Окислительно-восстановительные реакции в растворах. Взаимодействие простых веществ с водой. Окислительно-восстановительные свойства соединений.

Элементы III группы. Общая характеристика группы. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Простые вещества. Соединения с водородом. Боран и диборан. Формы и строение молекул. Трехцентровые электроннодефицитные связи в молекулах боранов. Гидриды алюминия и его аналогов. Взаимодействие с водой. Оксиды и гидроксопроизводные. Общая характеристика оксидов. Формы существования и свойства. Корунд, его окрашенные формы. Гидратные формы оксидов алюминия и его аналогов. Амфотерность гидроксоформ. Аллюминаты.

Окислительно-восстановительные реакции в растворах. Взаимодействие простых веществ с водой.

s-Элементы I-й и II-й групп. Общая характеристика s-элементов. Щелочные и щелочноземельные металлы. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Простые вещества. Взаимодействие с водой. Водородные соединения элементов I-ой и II-ой групп. Оксиды щелочных металлов, формы, устойчивость, химические свойства оксидов. Пероксиды, супероксиды, озониды щелочных металлов. Оксиды и пероксиды щелочноземельных металлов. Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Щелочи. Особенности гидроксида бериллия. Диагональное сходство Be и Al. Соли щелочных металлов, их растворимость. Гидратация ионов щелочных металлов. Причины отсутствия однозарядных ионов элементов II группы в водном растворе. Соли щелочноземельных металлов, их растворимость и гидролиз.

Химия благородных газов. Особенности строения электронных оболочек атомов, их валентные возможности. Фториды ксенона, пути их получения и химические свойства. Природа химических связей в соединениях благородных газов. Гипервалентные связи. Взаимодействие фторидов ксенона с водой и щелочами. Оксофториды, оксиды и оксокислоты ксенона. Химические соединения других благородных газов.

Особенности химии элементов главных подгрупп

Типичные элементы II периода. Строение электронных оболочек атомов, валентные и координационные возможности, образование σ - и π -связей. Оксиды азота и углерода и их отличие от оксидов фосфора и кремния. Особенности гидридов II периода. Водородная связь. Диагональное сходство кислорода и хлора, бора и кремния, бериллия и алюминия.

Вторичная периодичность, основные проявления и причины возникновения. Особенности химии элементов IV периода.

Особенности химии элементов IV периода. Эффект неподеленной пары. Основные проявления эффекта и его влияние на свойства элементов VI периода.

Введение в координационную химию

Основы координационной теории Вернера и современные представления о строении комплексных соединений. Экспериментальные основы координационной теории. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения. Координационное число. Типы лигандов, дентатность. Хелаты. Изомерия комплексных соединений. Номенклатура комплексных соединений. Описание электронного строения комплексных соединений с позиций методов ВС и МО. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов, приближения, лежащие в их основе. Расщепление энергии d-электронов в полях различной симметрии: октаэдрическом, тетраэдрическом, тетрагональном, квадратном. Эффект Яна-Теллера.

Устойчивость комплексных соединений в растворе. Равновесия в растворах комплексных соединений. Общие и ступенчатые константы устойчивости и нестойкости. Основные факторы, определяющие устойчивость комплексных соединений, энтальпию и

энтропию комплексообразования. Жесткие и мягкие доноры и акцепторы. Хелатный эффект.

Реакции комплексных соединений. Реакции замещения лигандов, их механизмы. Инертные и лабильные комплексы. Влияние энергии стабилизации полем лигандов на кинетику реакций замещения лигандов. Взаимное влияние лигандов. Реакции образования *цис*- и *транс*-изомеров. Кислотно-основные свойства комплексных соединений: роль заряда комплекса, степени окисления центрального иона и других факторов. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений. Связь между устойчивостью комплексов в растворах и их восстановительными потенциалами. Металлокомплексный катализ. Ключевые реакции: окислительное присоединений и восстановительное элиминирование, бета-перенос атомов водорода.

Химия переходных элементов

Общая характеристика переходных элементов. Особенности электронного строения атомов d- и f-элементов. Многообразие состояний окисления. Отличия от элементов главных подгрупп. Высокие степени окисления и молекулярные соединения. Низкие степени окисления и соединения переменного состава. Металлическое состояние простых веществ.

Элементы первого переходного ряда. Содержание в природе. Характеристики атомов: орбитальные радиусы, энергии ионизации, сродство к электрону. Закономерности изменения свойств в ряду. Физические и химические свойства простых веществ. Химические основы металлургии. Черные и цветные металлы. Железо и его сплавы. Методы очистки металлов: зонная плавка, йодидное рафинирование. Оксиды элементов разных состояний окисления. Способы получения, физические свойства, реакционная способность, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Характеристики твердых фаз. Низшие оксиды, условия образования кристаллических фаз переменного состава. Химия водных растворов. Характерные состояния окисления 3d-элементов в водных растворах. Катионные и анионные формы. Причины неустойчивости однозарядных катионов. Окислительные и восстановительные свойства катионов и анионов элементов в различных состояниях окисления. Гидролиз солей. Оксо-катионы. Полиядерные гидроксо-катионы.

Элементы второго и третьего переходных рядов. Содержание в природе. Характеристики атомов: орбитальные радиусы, энергии ионизации, сродство к электрону. Лантаноидное сжатие. Повышенное сходство элементов электронных аналогов. Физические и химические свойства простых веществ, сравнение с первым переходным рядом. Особенности платиновых металлов, понятие об аффинаже. Характерные степени окисления элементов и причины упрочнения высших форм. Оксиды элементов разных состояний окисления. Способы получения, физические свойства, реакционная способность, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Сравнение с оксидами элементов первого переходного ряда. Химия водных растворов. Характерные состояния окисления элементов. Катионные и анионные формы. Сравнение с катионами элементов первого переходного ряда. Сравнение окислительных и восстановительных свойств катионов и анионов элементов 1-го, 2-го и 3-го рядов в одинаковых состояниях

окисления. Гидролиз солей. Изополи- и гетерополисоединения молибдена, вольфрама и других элементов. Галогениды и оксогалогениды. Другие бинарные соединения. Металл-кластеры, устойчивость и строение в зависимости от природы металлов и лигандов. Комплексные соединения.

Лантаноиды. Общая характеристика. Особенности строения атомов, причины сходства элементов, возможные состояния окисления. Содержание в природе. Разделение элементов. Физические и химические свойства простых веществ. Химические свойства соединений лантаноидов. Оксиды и гидроксопроизводные. Галогениды и другие бинарные соединения. Химия водных растворов. Особенности церия и европия.

Актиноиды. Общая характеристика. Особенности строения атомов, сравнение с лантаноидами. Разнообразие состояний окисления. Содержание в природе. Ядерные реакции и синтез элементов. Трансамерициевые элементы. Важнейшие практические применения. Проблема разделения изотопов. Физические и химические свойства простых веществ. Периодичность в изменении химических свойств, сходство с другими элементами, деление на подсемейства. Состояния соединений в водных растворах. Соединения высших степеней окисления урана, нептуния, плутония. Комплексные соединения актиноидов.

Основная литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 3-е изд. М.: Высш. шк., 1998.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2001.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. 1-3. М.: Мир, 1969.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1, 2. М.: Химия, 1972-1973.
5. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. М.: Мир, 1997.
6. Неорганическая химия / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Т. 1, 2. М.: Химия, 2001.
7. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
8. Угай Я.А. Неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1989, 463 с.

Дополнительная литература

1. Третьяков Ю.Д., Тамм М.И. Неорганическая химия. В трех томах. М.: Академия, 2004.
2. Физические методы исследования неорганических веществ. Учебн. Пособие под ред. А.Б. Никольского. М.: Академия, 2006.
3. Шрайвер Д., Эткинс П.. Неорганическая химия. В двух томах. М.: Мир, 2004.
4. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985, 455 с.
5. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990, 432 с.
6. Фримантл М. Химия в действии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1991.
7. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: ВХК РАН, 1999.

РАЗДЕЛ 2 . АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Общие вопросы

Аналитическая химия как научная дисциплина. Аналитическая химия как наука о методах определения химического состава, структуры вещества, способах разделения и обнаружения химических частиц, развитии теории аналитических методов. Аналитический сигнал и его связь с концентрацией вещества. Статистическая природа аналитического сигнала, метрологические характеристики аналитических методов и их оценка. Статистическая обработка результатов измерений. Способы оценки правильности. Связь положения элемента в Периодической системе с его аналитическими свойствами. Закон действия масс в гомогенных и гетерогенных системах. Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия. Ионная сила, активность, коэффициент активности.

Типы реакций и процессов в аналитической химии. Кислотно-основное равновесие. Современные представления о кислотах и основаниях: протолитическая теория Бренстеда-Лоури, теории Льюиса, Усановича. Константы кислотности и основности. Процессы ионизации и диссоциации. Реакции автопротолиза, ионное произведение растворителя, водородный показатель. Явление гидролиза. Константа и степень гидролиза. Гидролиз с точки зрения протолитической теории кислот и оснований. Буферные растворы. Сущность буферного действия. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха. Буферная емкость. Равновесие в гетерогенной системе осадок-раствор. Произведение растворимости. Факторы, влияющие на растворимость малорастворимых соединений. Окислительно-восстановительные реакции. Константа равновесия, окислительно-восстановительный потенциал, уравнение Нернста. Реакции комплексообразования. Константа устойчивости комплексов. Использование комплексообразования для обнаружения, разделения и маскировки ионов, определения, для растворения осадков.

Классификация методов определения. Сравнительная характеристика химических, физико-химических и физических методов анализа. Основные стадии анализа вещества: выбор метода анализа, отбор пробы, подготовка пробы к анализу, измерение сигнала, оценка результатов анализа. Методы разделения и концентрирования (сорбционные методы в целом, осаждение, ионный обмен, экстракция, электрохимические методы выделения и разделения, отгонка, жидкостная и газовая хроматография): общая характеристика, применение в анализе.

Общая схема и основные этапы химического анализа. Классификация объектов анализа: минеральное сырье, металлы и сплавы, неорганические материалы, вещества особой чистоты, объекты окружающей среды, органические соединения, биологические объекты. Основные этапы анализа в зависимости от качественного состава объекта и цели анализа. Правила пробоотбора. Виды проб. Способы перевода пробы в раствор.

Метрологические аспекты химического анализа. Химический анализ как метрологическая процедура. Основные понятия, постулаты и принципы метрологии. Понятия погрешности и неопределённости результата измерения. Средства измерений, метод и методика выполнения измерений. Классификация измерений, результатов измерений и погрешностей. Мерная посуда. Эталоны и стандартные образцы. Систематическая и случайная составляющие и общая погрешность процедуры (метода)

анализа. Расчет суммарной систематической и общей погрешностей результатов анализа. Правила оценки результатов косвенных измерений, законы накопления погрешностей. Форма представления результатов химического анализа и правила их округления. Проведение химического анализа при выполнении научных исследований. Проведение химического анализа объектов аналитического контроля с использованием аттестованных методик.

Химические методы анализа

Гравиметрические методы анализа. Особенности проведения операций осаждения, отделения осадков, их промывания и высушивания и (прокаливания) в зависимости от типа образующегося осадка. Основные задачи, решаемые с использованием гравиметрических методов.

Титриметрические методы анализа. Реакции, используемые в титриметрических методах анализа. Классификация титриметрических методов анализа по типам основной реакции и по способам регистрации конечной точки титрования. Основные требования, предъявляемые к реакциям, используемым для титриметрических определений. Виды титриметрических определений: прямое, обратное и обращенное титрование, титрование заместителя. Титриметрические методы анализа на основе реакций нейтрализации, комплексообразования, окисления-восстановления и осаждения. Основные аналитические задачи, решаемые титриметрическими методами.

Кинетические методы анализа. Основные принципы кинетических методов анализа. Индикаторные реакции и индикаторные вещества. Дифференциальный и интегральные варианты кинетического метода анализа.

Электрохимические методы анализа

Потенциометрия. Классификация потенциометрических методов по схеме выполнения анализа (прямая потенциометрия и ионометрия и потенциометрическое титрование). Основы теории потенциометрии и ионометрии. Электрохимическое равновесие. Электродный потенциал. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Измерение равновесного электродного потенциала. Формирование и измерение окислительно-восстановительного потенциала. Выбор электрода. Мембранный потенциал. Общая теория мембранного потенциала. Мембранные электроды. Стекланный электрод. Электроды с кристаллической мембраной. Жидкостные и пленочные мембранные электроды. Измерение мембранного потенциала. Электродная функция ионоселективного электрода. Уравнение Никольского. Прямое потенциометрическое измерение активности ионов. Потенциометрическое титрование.

Кулонометрия. Гальваностатическая и потенциостатическая кулонометрия. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. Аналитические возможности метода.

Вольтамперометрия. Постоянно-токовая (классическая) полярография. Основные принципы полярографии. Полярографическая волна. Остаточный ток. Предельный ток, диффузионный и миграционный токи. Уравнение зависимости диффузионного тока от концентрации деполяризатора. Влияние различных факторов на величину предельного тока и вид полярограммы. Дифференциальная и разностная полярография.

Принципиальная схема полярографа. Основные аналитические задачи, решаемые полярографическим методом.

Амперометрия. Основные принципы метода. Амперометрическое титрование, кривые титрования. Выбор потенциала индикаторного электрода. Амперометрическое титрование с двумя поляризованными электродами (биамперометрия). Техника амперометрического титрования.

Кондуктометрические методы анализа. Их физико-химические принципы и аналитические возможности.

Спектральные методы анализа

Атомный эмиссионный спектральный анализ (АЭСА). Возбуждение и излучение атомов. Простейшие линейчатые спектры. Интенсивность спектральных линий и их связь с концентрацией. Контур спектральной линии. Основные требования к источникам света. Общая характеристика процессов испарения пробы и возбуждения атомов в источниках света. Племена и их свойства. Газовые смеси. Спектральные приборы. Классификация и основные характеристики. Регистрация спектров. Качественный спектральный анализ. Расшифровка спектра. Таблицы, атласы. Количественный спектральный анализ. Аналитические линии. Гомологические пары линий. Фотометрия пламени. Установки для эмиссионной пламенной фотометрии. Техника измерения. Методы построения градуировочных кривых. Способ учета состава пробы.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС). Теория метода. Атомно-абсорбционные измерительные системы. Источники света. Лампы с полым катодом. Источники сплошного спектра. Многоэлементные источники света. Высокочастотные лампы. Способы атомизации пробы. Виды пламени, горелки, распылители. Катодное распыление. Графитовая кювета. Импульсная лампа. Помехи в ААС и способы их устранения. Применение ААС в аналитической химии.

Атомно-флуоресцентный анализ. Теория метода. Флуоресценция атомов. Возбуждение флуоресценции. Оптические схемы приборов. Регистрация излучения. Основные аналитические задачи, решаемые этим методом.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Принцип метода. Характеристические спектры. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Механизм возбуждения. Поглощение и рассеяние. Рентгеноспектральные установки. Стандарты. Отбор и подготовка проб для анализа. Основные области аналитического использования метода.

Молекулярная спектрометрия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Энергетические состояния молекул. Абсорбционная молекулярная спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Физические основы фотометрических методов. Основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера). Закон аддитивности оптических плотностей.

Фотоколориметрия и спектрофотометрия. Выбор оптимальных условий проведения фотометрических измерений. Выбор спектральной области для фотометрических измерений. Учет возможных отклонений от основного закона светопоглощения. Фотометрические формы аналитов и реакции их образования. Влияние рН раствора на

образование фотометрируемых соединений. Оптимизация условий образования фотометрируемых соединений. Твердофазная спектрофотометрия. Спектрофотометрический анализ смеси веществ.

Люминесцентные методы анализа. Физические основы люминесцентных методов. Спектры люминесценции. Выход и интенсивность люминесценции. Тушение (гашение) люминесценции. Измерение интенсивности люминесценции. Прямое флуориметрическое определение веществ. Люминесцентное титрование.

Методы разделения и концентрирования

Роль методов разделения и концентрирования в аналитической химии. Концентрирование как частный случай разделения. Общность и различие целей. Классификация методов разделения.

Сорбция. Основные принципы сорбционных равновесий, типы сорбционных процессов: физическая сорбция, химическая (хемо-)сорбция, ионный обмен, экстракция, осаждение и соосаждения, электрохимическое выделение. Химия и механизмы физической и химической сорбции, сорбенты. Изотермы сорбции, сорбционные модели Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха.

Ионный обмен. Основные характеристики ионообменной сорбции, статика и динамика ионного обмена, фронтальная и элюативная ионообменная хроматография. Органические иониты. Неорганические иониты. Комплексообразующие сорбенты, редокситы. Механизмы процессов сорбции – десорбции. Роль реакций комплексообразования. Принципы классификации. Общие представления о лимитирующих стадиях кинетики ионного обмена. Основные области применения ионообменных процессов.

Экстракционные методы разделения. Физико-химические основы экстракции. Закон распределения, константа и коэффициент распределения. Экстракция как химическая реакция. Константа равновесия реакции экстракции. Классификация экстракционных систем по природе донорных атомов в молекулах экстрагентов и особенностям структуры этих молекул.

Хроматографические методы разделения. Классификация хроматографических методов. Общие представления о жидкостно-адсорбционной, ионообменной, аффинной и гель-хроматографии. Основные характеристики методов. Области применения.

Методы разделения, основанные на образовании выделяемым веществом новой фазы. Разделение с использованием реакций осаждения. Ограничения в применимости метода. Дистилляционные методы: отгонка, дистилляция, ректификация.

Комбинированные (гибридные) методы анализа.

Хроматографический анализ. Газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, ионная хроматография. Смысл каждого термина. Схема хроматографов, принципы детектирования в газовой и жидкой фазах. Основные области применения в химическом анализе.

Масс-спектрометрический анализ. Физические принципы метода. Его возможности и основные области применения.

Основная литература

1. Основы аналитической химии /Под ред. Ю.А. Золотова. В 2-х т. М.: Высшая школа, 2000.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство /Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2001.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. М.: Дрофа, 2002.
4. Янсон Э.В. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 1987.
5. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа /Пер. с нем.- М.: Мир, 1997.
6. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т.: Пер. с англ. /Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. М.: Мир, 2004.
7. Пилипенко А.Т., Пятницкий И. Аналитическая химия. В 2-х т. М.: Химия, 1990.
8. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х т. М.: Мир, 1979.
9. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. –М.: Мир, 1978.- 462 с.
10. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Химия, 1973.
11. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972.
12. Дорфель К. Статистика в аналитической химии /Пер. с нем. М.: Мир, 1994.

Дополнительная литература

1. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. М.: Химия, 1977.
2. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтге Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 кн. М.: Химия, 1978.
3. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. М.: Химия, 1979.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2-х томах. М.: Техносфера, 2003.
5. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. М.: Наука, 1992.
6. Батлер Дж. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973.
7. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
8. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979.
9. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
11. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989.
12. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964.
13. Уэндланд У. Термические методы анализа, пер. с англ. М.: Мир, 1978 г.
14. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.4. Аналитическая химия М., ВИНТИ, 1985.
15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
16. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980.

РАЗДЕЛ 3. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Основы химической термодинамики

Химическая термодинамика. Предмет и метод термодинамики. Термодинамическая система. Термодинамические переменные и их классификации (внутренние, внешние, интенсивные, экстенсивные, и т. п.). Термодинамические процессы (обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные). Теплота и работа. Функции состояния и функционалы. Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ. Первый закон термодинамики. Его формулировка и запись в дифференциальной и интегральной формах. Внутренняя энергия как термодинамическая функция. Зависимость внутренней энергии от температуры и объема. Энтальпия как функция состояния. Вычисление работы для различных процессов в газах. Изохора, изотерма, изобара и адиабата. Теплоты различных процессов. Понятие теплоемкости, виды теплоемкости. Температурная зависимость теплоемкости. Теплоемкости газов и кристаллических тел. Зависимость теплоемкости от температуры. Термохимия. Теплоты химических реакций. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Его формулировки и вывод из первого начала термодинамики для закрытых систем. Связь Q_p и Q_v . Теплоты сгорания и теплоты образования. Их использование для расчета теплот химических реакций. Расчеты теплот путем комбинирования термохимических уравнений. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Второй закон термодинамики. Вычисление энтропии идеальных газов. Изменение энтропии при необратимых процессах. Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Определение функций состояния F , G . Запись для них фундаментальных уравнений. Энергии Гельмгольца и Гиббса как характеристические функции. Условия равновесия и экстремумы характеристических функций. Уравнение Гиббса–Гельмгольца. Химический потенциал.

Квантовая химия

Принцип неопределённости Гейзенберга. Уравнение Шрёдингера. Атом водорода. Квантовые числа. Орбитальный момент импульса и спин электрона; сложение моментов. Многоэлектронные системы. Принцип Паули. Метод самосогласованного поля Хартри–Фока. Волновые функции молекул. Методы расчёта электронной структуры молекул (методы ВС и МО). Метод Рутаана (МО ЛКАО). Методы учёта электронной корреляции. Методы функционала электронной плотности. Понятие о полуэмпирических методах квантовой химии. Дипольный момент и поляризуемость. Элементы теории симметрии. Вращательные, колебательные и электронные спектры молекул. Эффекты, обусловленные спином атомных ядер (на примере пара- и орто-водорода). Химические связи в молекулярных и координационных комплексах; водородная связь. Ориентационные, индукционные и дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса. Основные представления и подходы в квантовой химии твёрдого тела. Блоховские функции. Определение первой зоны Бриллюэна, закона дисперсии, плотности состояний. Картина плотности состояний для полупроводников, металлов, магнитных соединений.

Статистическая термодинамика и термодинамика неравновесных процессов

Микро- и макро состояния системы. Термодинамическая вероятность. Законы распределения Максвелла и Максвелла-Больцмана. Основные постулаты статистической

термодинамики. Их использование для вычисления средних скоростей идеальных газов и заполнения энергетических уровней в молекулах. Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное термодинамическое равновесие, типы неравновесных термодинамических систем. Неравновесные процессы в однородных системах на примере протекания химических реакций. Неравновесные процессы в непрерывных системах. Диффузия, термодиффузия, диффузионный термоэффект.

Физическая химия равновесных систем

Однокомпонентные системы.

Реальные газы. Уравнение состояния. Фазовый переход жидкость-пар. Критические параметры. Принцип соответственных состояний. Фугитивность. Методы расчета.

Твердые тела. Кристаллическое и аморфное состояния. Классификация кристаллов по типу связи. Металлы, изоляторы и полупроводники. Теплоемкость одноатомных кристаллов. Точечные дефекты и дислокации. Стекла и аморфные полимеры. Жидкокристаллическое состояние. Классификация жидких кристаллов.

Жидкости. Особенности структуры. Радиальная функция распределения.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Типы фазовых равновесий. Зависимость температуры сосуществования фаз от давления. Бинарные и многокомпонентные системы.

Гомогенные системы. Различные способы выражения состава. Парциальные мольные величины. Графический метод их определения. Уравнения Гиббса-Дюгема. Газовые, жидкие и твердые растворы. Молекулярные жидкие растворы. Развитие учения о растворах. Изменение термодинамических функций при образовании раствора. Функции смешения. Идеальные растворы. Закон Рауля. Предельно разбавленные растворы. Закон Генри. Термодинамическое описание неидеального раствора. Активность и коэффициент активности. Способы нормировки. Положительные и отрицательные отклонения от идеального поведения раствора. Связь между активностями и парциальными давлениями пара (фугитивностями). Регулярные растворы. Коллигативные свойства растворов. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов. Осмотическое давление. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

Фазовые равновесия. Двухкомпонентные двухфазные системы. Дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса. Законы Гиббса-Коновалова. Диаграммы равновесия жидкость-пар. Азеотропные смеси. Разделение веществ путем перегонки и ректификации. Расслаивающиеся растворы, их равновесие с паром. Диаграммы плавкости в двухкомпонентных системах: случай полной и ограниченной взаимной растворимости твердых компонентов, полной их несмешиваемости. Системы с образованием химического соединения в твердой фазе (случаи конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений). Эвтектическая и перитектическая точки. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости для трехкомпонентных систем.

Химические равновесия. Приращения термодинамических функций при химической реакции. Химическая переменная. Термодинамический вывод закона действия масс. Уравнение изотермо-изобары реакции. Константа химического равновесия в идеальных и

неидеальных системах. Роль коэффициентов активности. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций от соотношения реагирующих веществ. Стандартное изменение энергии Гиббса. Методы расчета констант равновесия. Расчеты констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Метод комбинирования реакций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий. Расчет выхода продуктов реакции, зависимость выхода от соотношения исходных веществ. Случай совместного протекания нескольких химических реакций. Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Интегрирование уравнения изобары. Энтропийный метод расчета химического равновесия. Расчет химических равновесий по молекулярным данным методами статистической термодинамики.

Адсорбционные равновесия. Явление адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Виды адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод. Адсорбция из растворов. Гиббсовская адсорбция.

Растворы электролитов. Электрохимические системы

Электропроводность растворов электролитов. Проводники I и II рода. Растворы электролитов и электропроводность. Причины устойчивости ионов в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Теория электролитической диссоциации. Основные положения теории Аррениуса (степень диссоциации, константа диссоциации, изотонический коэффициент). Активность. Средний ионный коэффициент активности. Сильные и слабые электролиты. Правило ионной силы Льюиса и Рендалла. Электростатическая теория сильных электролитов (Теория Дебая-Гюккеля). Теоретический расчет коэффициента активности на основании теории Дебая-Гюккеля. Ионная ассоциация в растворах электролитов. Неравновесные явления в растворах электролитов. Электропроводность электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Влияние концентрации на электропроводность. Формула Кольрауша. Подвижность ионов. Закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Уравнение Онзагера. Электрическая проводимость неводных растворов. ЭДС. Равновесные свойства межфазных заряженных границ. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Причины возникновения двойного электрического слоя. Гальванический элемент. Обратимые и необратимые гальванические элементы. Гальвани- и вольта-потенциалы. Электродвижущая сила: I и II законы Вольта. Уравнение Нернста. Типы электродов и гальванических цепей. Диффузионный потенциал. Расчет диффузионного потенциала. Цепи с переносом и без переноса. Термодинамика электрохимического элемента. Кинетика электрохимических процессов. Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Ток обмена. Концентрационная поляризация. Электрохимическая поляризация.

Химическая кинетика

Основные понятия кинетики. Скорость химической реакции. Порядок и молекулярность. Различия в порядке и молекулярности. Реакции 1-го, 2-го, 3-го рода.

Реакции n-го, 0-го порядка. Реакции дробных порядков. Методы определения порядка химической реакции. Интегральный и дифференциальный методы. Методы интегральные (аналитический и графический подбор, по периоду полураспада). Дифференциальные методы (графический). Метод Вант-Гоффа. Сложные реакции. Обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

Формальная кинетика. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Порядок реакции. Реакции переменного порядка и изменение порядка реакции в ходе реакции. Молекулярность элементарных стадий. Кинетика односторонних реакций 1, 2 и 3 порядка. Методы определения порядка реакций. Сложные химические реакции. Обратимые, двусторонние и последовательные реакции первого порядка. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

Кинетика реакций в открытых системах. Реактор идеального смешения, реактор идеального вытеснения на примере реакций 1 и 2 порядков.

Влияние температуры на скорость химических реакций. Основные положения теории Аррениуса. Уравнение Аррениуса, его формы. Связь между энергией активации и тепловым эффектом реакции. Понятие истинной и кажущейся (опытной) энергии активации. Способы определения опытной энергии активации и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.

Теория активных соударений (ТАС). Основные положения. Понятие среднего объема сферы и числа столкновений. Учет сил притяжения и отталкивания (понятие эффективного диаметра столкновений). Причины отклонения теоретических значений константы скорости от экспериментальных (стерический фактор). Недостатки ТАС.

Теория активированного комплекса (ТАК). Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации. Скорость перехода активированного комплекса через потенциальный барьер. Термодинамический аспект ТАК.

Кинетика гетерогенных процессов. 1-й и 2-й законы Фика. Влияние температуры на скорость диффузии. Области протекания гетерогенных реакций: кинетическая, внутридиффузионная, внешнедиффузионная. Влияние температуры на скорость гетерогенных реакций. Кинетика цепных реакций.

Фотохимические реакции. Законы фотохимии. Квантовый выход. Квантовый выход первичной фотохимической реакции. Фотохимические и фотофизические процессы.

Катализ. Определения. История. Роль катализа в химии. Классификация катализаторов и каталитических процессов. Роль катализа в промышленности. Основные характеристики катализаторов: активность, селективность.

Кинетика гомогенных каталитических реакций. Снижение энергии активации при каталитических процессах. Кислотно-основной катализ. Дуалистическая теория кислотно-основного катализа. Каталитическая активность и сила кислот и оснований. Уравнение Бренстеда. Катализ апротонными кислотами. Первичный и вторичный солевой эффекты. Объяснение первичных и вторичных солевых эффектов в рамках теории сильных электролитов. Кинетика ферментативных реакций. Гетерогенный катализ. Теоретические

представления в гетерогенном катализе. Теория активных ансамблей. Теория Баландина. Геометрическое соответствие. Энергетическое соответствие. Электронные представления в катализе.

Основная литература

1. Физическая химия в 2-х кн. / под ред. Краснова К.С. М.: Высшая школа.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2010 г.
3. Курс физической химии / под ред. Герасимова Я.И. Т.1. М.: Химия, 1970 г., Т.2. М.: Химия, 1973 г.
4. Даниэль Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978 г.
5. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007.
6. Еремин Е.Н. Основы кинетики химических реакций. М.: Высшая школа, 1976.
7. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия в 2-х кн. М.: Иностранная литература, 1962.
8. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. / Под ред. Б.П.Никольского. Изд. 2-е. Л. Химия. 1987.
9. Герасимов Я.И. Курс физической химии. М. 1973.
10. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
11. Жуховицкий А.А., Л.А. Шварцман. Физическая химия. М.: Металлургия, 1987.
12. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1982.
13. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.

Дополнительная литература

1. Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984.
2. Батлер Дж.Н. Ионный равновесия (математическое описание) / Пер. с англ. Л.: Химия, 1973.
3. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. КолосС, 2008.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978.
6. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Издательский центр «Академия», 2003.
7. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Химия, 1972.
8. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964.
9. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982.
10. Ягодковский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005.
11. Пармон В.Н. Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков. Новосибирск: Изд-во Новос. уни-та, 2005.
12. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
13. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир. 1979.
14. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир. 2007
15. Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989.

РАЗДЕЛ 4. ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Общие и теоретические вопросы

Роль твердых веществ в науке и технике. История развития представлений в области химии твердого тела. Химия твердого тела, как научная основа материаловедения.

Химическая связь и структура твердых веществ. Взаимосвязь состав-строение-свойство. Типы межатомных связей и классификация твердых веществ. Энергия связи и полная энергия кристалла. Кристаллографическое и кристаллохимическое описание твердых тел. Типы кристаллических решеток. Полиморфизм. Изоморфизм. Ионная связь и ионные кристаллы. Кристаллы с ковалентным типом связи. Металлы. Теория металлической связи. Основные структуры металлов. Ван-дер-ваальсовское взаимодействие в твердых телах и основные типы структур с Ван-дер-ваальсовским взаимодействием. Кристаллы с промежуточным характером связи и их особые свойства. Аморфные твердые тела. Ближний и дальний порядок. Стеклование. Строение стекла. Твердые растворы. Кристаллохимические критерии образования твердых растворов. Твердые растворы замещения. Твердые растворы внедрения. Неупорядоченное и упорядоченное состояния твердого раствора.

Электронные свойства твердых тел. Квантовохимическое описание твердого тела. Особенности образования связи в молекуле и в твердом теле. Образование энергетических зон в диэлектриках и полупроводниках. Классификация твердых тел с точки зрения зонной теории. Зонные и кластерные методы квантовой химии твердого тела. Современные квантовохимические методы описания природы химической связи в конденсированных веществах.

Дефекты и реальная структура твердого тела. Общие представления о дефектах в кристаллах. Атомные дефекты: точечные дефекты по Френкелю и Шоттки, примесные дефекты. Заряженные и незаряженные дефекты. Взаимодействие точечных дефектов. Ассоциаты дефектов. Влияние точечных дефектов на свойства неорганических веществ. Методы создания неравновесных концентраций точечных дефектов: закалка, механическое и радиационное воздействие. Дислокационные и плоские дефекты – границы раздела фаз, антифазные границы, дефекты упаковки. Нестехиометрия и дефекты. Структуры кристаллографического сдвига. Описание дефектообразования с помощью квазихимических реакций. Поверхность как дефект в строении твердого тела. Макроскопические дефекты: трещины, поры и др.

Диффузия и ионная проводимость твердых тел. Подвижность точечных дефектов. Диффузия и самодиффузия в твердых телах. Основные механизмы самодиффузии. Коэффициент диффузии, энергия активации диффузии. Диффузия, обусловленная градиентом концентраций, законы Фика. Диффузия точечных дефектов в электрическом поле. Уравнение Нернста-Эйнштейна. Методы исследования диффузии. Ионная проводимость. Подвижность, числа переноса. Температурная зависимость ионной проводимости. Собственная и примесная проводимость. Суперионные проводники (твердые электролиты).

Фазовые переходы в твердом теле. Фазовые переходы в кристаллических твердых телах. Стабильные и метастабильные фазы. Фазовые диаграммы. Переходы первого и второго рода. Механизмы фазовых превращений – диффузионный и бездиффузионный (сдвиговый

или мартенситный). Кинетика фазовых переходов. Общая скорость превращения, уравнение Аврами. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов. Переходы типа порядок-беспорядок. Зародышеобразование. Гомогенное и гетерогенное образование зародышей новой фазы. Энергия образования критического зародыша.

Поверхность твердых тел. Соотношение объем-поверхность для твердого тела. Структурные элементы поверхности кристаллов: молекулярно-гладкие и молекулярно-шероховатые грани, ступени роста, вершины и ребра кристаллов. Структура приповерхностной зоны кристалла, межатомные расстояния в ней. Поверхностный потенциал и двойной электрический слой на поверхности кристаллов. Поверхностная локализация электронов. Поверхность аморфных твердых тел. Физическая адсорбция. Хемосорбция. Поверхностная диффузия. Явление смачивания и растекания. Роль дисперсности в свойствах твердого вещества. Минимальные размеры частиц индивидуального твердого соединения.

Химические реакции твердых химических соединений. Термодинамические оценки возможности прохождения химических реакций с участием твердых тел. Общие закономерности скорости гетерогенных химических процессов с участием твердых тел. Элементарные кинетические стадии процессов. Роль массопереноса. Процессы, лимитируемые диффузионными и кинетическими стадиями. Роль зародышеобразования в процессах, сопровождающихся образованием твердых продуктов. Термодинамика формирования новой фазы. Критическое пересыщение, критический размер зародыша. Кинетика образования и роста зародышей.

Классификация химических гетерогенных процессов с участием твердых фаз. Термическое разложение твердых фаз с образованием продуктов в различных фазовых состояниях. Распад твердых растворов по спинодальному механизму и механизму роста зародышей. Реакции твердая фаза - твердая фаза, твердая фаза - газ, твердая фаза - жидкость. Примеры. Кинетические особенности процессов в каждом случае.

Основные факторы, влияющие на реакционную способность твердых тел. Роль примесей и дефектов. Химические реакции на поверхности. Методы управления развитием процессов с участием твердых тел. Нетермические способы повышения реакционной способности твердых тел: фотохимические, фотокаталитические, радиационно-химические, механические и др.

Методы направленного синтеза твердых веществ и материалов. Переход вещества в твердую фазу. Стабильность твердофазных соединений. Термодинамические условия синтеза твердых веществ. Твердофазный синтез. Процессы осаждения. Жидкофазное осаждение гидроксидов. Теоретические основы. Примеры. Газофазное осаждение. Теоретические основы. Примеры. Механизм конденсации вещества. Гетерогенное образование зародышей. Термодинамическая и статическая теория зародышеобразования. Эпитаксиальный рост пленок. Теории эпитаксиального роста. Механизм роста кристаллов. Выращивание монокристаллов из расплава, раствора, газовой фазы (обзор методов). Особенности получения кристаллов разлагающихся веществ. Получение пленок испарением. Химические методы осаждения. Газотранспортные реакции. Жидкофазная эпитаксия. Методы прецизионного, организуемого синтеза. Матричный синтез

Мерифильда. Метод молекулярного наслаивания. Метод химической сборки. Молекулярная эпитаксия. Планарная технология. Атомная послойная эпитаксия. Молекулярно-лучевая эпитаксия.

Методы исследования свойств веществ и материалов. Дифракционные методы. Рентгенография порошков. Электронография. Нейтронография. Микроскопические методы. Спектральные методы. Оптическая спектроскопия. ИК-, УФ-, КР- спектроскопия. Радиоспектроскопические методы исследования (ЯМР, ЭПР, ЯКР). Электронная спектроскопия. ЭСХА, РФС, УФС, Оже-спектроскопия.

Химия материалов

Роль химии в науке о материалах. Химический индивид, вещество, материал. Классификация материалов по составу, структуре, свойствам. Химические соединения постоянного и переменного состава. Дальтонида, бертоллида, мнимые соединения. Методы очистки и их классификация. Кристаллизационная очистка. Равновесный и эффективный коэффициенты распределения. Метод направленной кристаллизации. Зонная плавка и распределение примесей.

Полупроводниковые материалы. Классификация полупроводниковых материалов. Элементарные полупроводники. Германий и кремний. Физико-химические основы получения германия и кремния. Их основные свойства и применение. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^V$. Кристаллохимические особенности этих соединений. Фазовые диаграммы. Взаимосвязь характера связи и основных свойств этих соединений. Арсенид галлия, его свойства и применение. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{VI}$, природа связи в этих соединений. Структура и основные свойства этих соединений. Арсенид галлия, его свойства и применение. Полупроводниковые сверхрешетки.

Поликристаллические и многофазные материалы. Примеры. Спекание дисперсной смеси. Рост зерен, фазовый состав материалов. Диаграммы состояния. Композиционные материалы. Межзеренные и межфазные границы и свойства материалов. Электрические свойства. Магнитные свойства. Сверхпроводимость. Оптические свойства. Механические свойства.

Композиционные материалы. Классификация. Естественные и искусственные композиты. Химические и физические свойства компонентов композиционных материалов. Функциональные свойства композиционных материалов.

Аморфные материалы и стекла. Факторы, влияющие на стеклообразование. Оксидные и халькогенидные стекла. Электропроводящие стекла. Металлические стекла. Стеклокерамика. Ситаллы. Различные области применения стекол. Жидкие кристаллы. Стеклообразные материалы. Фотохромные стекла и люминофоры.

Наноматериалы. Нанотрубки, фуллерены, нано- и монослои. Примеры веществ и соединений. Размерный фактор и свойства наноматериалов. Квантовые размерные ограничения. Квантовые эффекты. Квантовые точки. Наноструктурированные неограниченные материалы и сплавы.

Основная литература

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложение. М.: Мир, 1988.

2. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высш. Школа, 1993.
3. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов М.: Мир, 1969.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия М. Изд. Мир т.1-3, 1987
5. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.
6. Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов. М.: МГУ, 2006.
7. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
8. Фистуль Ф.Й. Физика и химия твердого тела. М.: Металлургия, 1995.
9. Бокий Г.В. Кристаллография. М.: МГУ, 1979.
10. Бокий Г.В. Кристаллохимия. М.: МГУ, 1960.
11. Алесковский Б.В. Химия твердых веществ. М.: Высш. школа, 1978.
12. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: 1973.
13. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971.

Дополнительная литература

1. Синельников Б.М. Химия кристаллов с дефектами. М.: Высшая школа, 2005.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969.
3. Болдырев В.В. Химия твердого тела. Новосибирск: НГУ, 1979.
4. Третьяков Ю.Д., Лепис У. Химия и технология твердофазных материалов. М.: 1985.
5. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.
6. Тушинский Л.И. и др. Методы исследования материалов. М.: Мир, 2004..
7. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М., 1984.
8. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск. 1978
9. Драго Р. Физические методы в химии М.: Мир, 1981.
10. Либау Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988.
11. Губин С.П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987.
12. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009.
13. Рамбиди Н.Г. Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009.
14. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: Бинوم, 2008.
15. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб., 1996.
16. Солнцев Ю.П., Вологжанина С.А., Пряхин Е.И., Петкова А.П. Нанотехнологии и специальные материалы. М.: Химиздат, 2009.

Программу вступительных экзаменов в аспирантуру ИХТТ УрО РАН по специальной дисциплине для направления подготовки 04.06.01 – химические науки составили:

Зам. директора по научной работе, д.х.н.
 Ведущий научный сотрудник, д.х.н.
 Старший научный сотрудник, к.х.н.
 Заведующий аспирантурой, к.х.н., доцент

Поляков Е.В.
 Шалаева Е.В.
 Еняшин А.Н.
 Кожевникова Н.С.