

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич  
Должность: врио ректора  
Дата подписания: 06.06.2022 16:44:45  
Уникальный программный ключ:  
69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

И.о. ректора ТвГУ



УТВЕРЖДАЮ  
Л.Н. Скаковская  
«25» сентября 2017 г.

**Программа**  
**вступительных экзаменов для поступающих в магистратуру.**  
**по направлению 04.04.01 Химия**  
**Магистерская программа "Физическая химия"**

**1. Методы разделения и концентрирования в химии**

1.1. Разделение и концентрирование в химическом анализе

Роль разделения и концентрирования в химическом анализе. Классификация современных методов разделения. Количественные характеристики процесса разделения.

1.2. Осаждение и соосаждение

Разделение и концентрирование методом осаждения и соосаждения. Различие осаждения и соосаждения. Гомогенное осаждение. Механизм процесса соосаждения. Молекулярная и ионная адсорбция. Изоморфное соосаждение. Органические и неорганические коллекторы. Комплексообразование в методах осаждения и соосаждения: осаждение хелатных комплексов, маскирование мешающих ионов. Электроосаждение.

1.3. Экстракция

Разделение и концентрирование методом экстракции. Экстракция и реэкстракция. Экстракция по механизму физического распределения. Реакционная экстракция. Различные механизмы реакционной экстракции. Экстракция ионов металлов в виде комплексных соединений. Экстракция смесями экстрагентов. Синергетический эффект. Экстракция твердых веществ. Газовая экстракция. Приборы для экстракции: делительные воронки, экстракторы Крэйга и Сокслета, газовые экстракторы. Области применения метода.

1.4. Хроматография

Общие принципы метода хроматографии. Концепция теоретических тарелок. Тонкослойная и бумажная хроматография. Газовая хроматография. Жидкостная хроматография. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сверхкритическая флюидная хроматография. Ионообменная хроматография. Ионная хроматография. Гель-проникающая хроматография. Области применения различных хроматографических методов.

**2. Спектральные методы анализа**

### 2.1. Спектроскопия ультрафиолетовой и видимой области

Спектр электромагнитного излучения. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом в зависимости от длины волны. Механизм взаимодействия с веществом электромагнитного излучения УФ и видимого диапазона. Спектры поглощения и пропускания. Электронная абсорбционная спектроскопия. Возможность её применения в исследовательских и аналитических целях. Хромофоры. Ауксохромы. Влияние различных факторов на поглощение хромофоров. Батохромный и гипсохромный сдвиг. Гипохромный и гиперхромный эффект. Законы поглощения света. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера: реальные и кажущиеся (химические и приборные). Причины реальных и кажущихся отклонений. Поглощение света неорганическими ионами. Оптические свойства координационных соединений. Использование реакций комплексообразования в фотометрическом и экстракционно-фотометрическом анализе.

### 2.2. Спектроскопия инфракрасной области

Механизм взаимодействия с веществом электромагнитного излучения ИК диапазона. Типы молекулярных колебаний. ИК спектр пропускания. Применение метода ИК спектроскопии в исследовательских и аналитических целях. Приборы для ИК спектроскопии. Изучение структуры твёрдых комплексов методом ИК спектроскопии.

### 2.3. Атомная эмиссионная спектроскопия и фотометрия пламени

Атомные спектры. Возбуждение излучения атомов в дуговом и искровом разряде, в газовом пламени. Атомная эмиссионная спектроскопия. Калибровка спектрометра по спектру атомов железа. Качественный анализ. Количественный анализ методом внутреннего стандарта. Возбуждение свечения атомов в индуктивно связанной плазме. Преимущества плазменного метода. Возбуждение свечения УФ-излучением: атомно-флуоресцентная спектроскопия. Преимущества и недостатки дуговой, пламенной, плазменной и флуоресцентной спектроскопии.

### 2.4. Атомная абсорбционная спектроскопия

Атомные спектры поглощения. Атомная абсорбционная спектроскопия. Методы атомизации: в пламени, нагревание электрическим током. Конструкция приборов. Компенсация помех. Сравнение атомных эмиссионных и абсорбционных методов.

### 2.5. Люминесцентная спектроскопия

Молекулярная люминесценция: флуоресценция и фосфоресценция. Методы возбуждения флуоресценции. Математическое описание флуоресценции. Флуориметрия. Конструкция спектрофлуориметров. Применение флуориметрии для определения органических и неорганических

соединений. Преимущества и недостатки флуориметрии в сравнении с абсорбционной спектроскопией. Люминесценция комплексных соединений. Применение реакций комплексообразования в люминесцентном анализе.

## 2.6. Турбидиметрия и нефелометрия

Рассеяние света. Рэлеевское рассеяние света. Использование эффекта рассеяния света в химическом анализе. Турбидиметрия. Нефелометрия. Количественные закономерности, мутность, коэффициент мутности. Конструкция приборов. Турбидиметрическое и нефелометрическое титрование.

## 2.7. Рентгеновская спектроскопия

Первичное и вторичное рентгеновское излучение. Источники рентгеновского излучения. Эмиссионные и абсорбционные спектры. Закон Мозли. Монохроматическое рентгеновское излучение. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА). Устройство спектрометров. Источники излучения, анализаторы, детекторы. Подготовка проб. Приборы с волновой и энергетической дисперсией. Электронно-зондовый микроанализ. Применение РСФА для анализа состава горных пород, сплавов металлов, нефти и нефтепродуктов, для контроля загрязнения окружающей среды. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Оже-электронная спектроскопия.

## 2.8. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Сущность явления ЭПР. Спектрометры ЭПР. Форма и интенсивность линий. Выбор условий эксперимента. Исследование радикальных реакций в органической химии. Исследование строения координационных соединений и характера связи металл-лиганд. Исследование реакций сольватации, гидролиза, комплексообразования и замещения лигандов. Определение ионов 3d-металлов методом ЭПР.

## 2.9. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Сущность явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Протонный магнитный резонанс (ПМР). Спектр ПМР. Химический сдвиг. Площадь сигнала. Спин-спиновое взаимодействие. Применение спектроскопии ПМР для исследования структуры органических соединений. ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ . Применение спектроскопии ЯМР в неорганической и координационной химии, в биохимии.

## 2.10. Масс-спектрометрия

Ионизация атомов и молекул. Методы ионизации. Типы ионов. Сущность метода масс-спектрометрии. Принципиальная схема масс-спектрометра. Магнитные и динамические масс-спектрометры. Спектрометр ион-циклотронного резонанса. Хромато-масс-спектрометрия. Применение

метода масс-спектрометрии для исследования органических и неорганических соединений. Идентификация и установление строения веществ. Определение потенциалов ионизации молекул. Масс-спектрометрия в термодинамических исследованиях и химической кинетике.

### 3. Электрохимические методы анализа

#### 3.1. Потенциометрия

Основные понятия потенциометрии. Электроды 1-ого, 2-ого и 3-его рода. Окислительно-восстановительные электроды. Газовые электроды. Прямая потенциометрия. Приборы для потенциометрии. Электроды сравнения. Индикаторные электроды. Металлические индикаторные электроды. Мембранные индикаторные электроды. Стеклянные электроды. Настройка рН-метра (иономера). Стандартные буферные растворы. Ионоселективные мембранные электроды, классификация, принцип работы. Электроды с твердыми гомогенными и гетерогенными мембранами. Электроды с жидкими мембранами: с внутренним раствором сравнения и типа покрытой проволоки. Электрохимические и аналитические характеристики ионоселективных электродов: электродная функция, предел обнаружения, селективность, время отклика. Газовые сенсоры. Сенсоры на основе электропроводных полимеров. Сенсоры с иммобилизованными ферментами и клетками. Потенциометрическое титрование. Применение потенциометрического титрования. Кислотно-основное потенциометрическое титрование, построение кривых титрования. Потенциометрическое титрование, использующее реакции осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления; построение соответствующих кривых титрования.

#### 3.2. Кулонометрия

Сущность кулонометрии. Теоретические основы метода. Электрохимические процессы. Оборудование и условия проведения экспериментов. Кулонометрическое титрование: кислотно-основное, осадительное, комплексометрическое, окислительно-восстановительное. Достоинства кулонометрического метода и особенности его применения.

#### 3.3. Полярография и вольтамперометрия

Сущность метода полярографии. Теоретические основы полярографии. Электрохимические процессы на каплюющем ртутном электроде. Вращающиеся дисковые электроды. Количественное описание процессов. Применяемое оборудование. Качественный и количественный полярографический анализ. Электрохимические свойства комплексных соединений. Влияние комплексообразования на величину окислительно-восстановительного потенциала системы и на потенциал полярографической полуволны. Применение реакций комплексообразования в полярографических методах.

### 3.4. Амперометрия

Сущность амперометрии. Основные принципы. Амперометрическое титрование. Титрование с одним поляризуемым электродом. Титрование с двумя поляризуемыми электродами. Физическое и химическое модифицирование электродов для вольтамперометрического анализа. Угольно-пастовые электроды. Вольтамперометрия с химически модифицированными электродами. Инверсионная вольтамперометрия (ИВА): основные понятия, электроды, используемые в ИВА; теория, аппаратура; аналитические приложения.

## 4. Строение и реакционная способность органических соединений

### 4.1. Химические связи в органических соединениях

Ионные связи. Ковалентные связи, донорно-акцепторные связи, водородная связь. Характеристика ковалентных связей. Принцип аддитивности. Энергия ковалентных связей. Длина ковалентных связей. Понятие о ковалентном радиусе. Поляризуемость молекул и ковалентных связей. Полярность ковалентных связей и дипольные моменты молекул. Соединения без химической связи. Связи углерода. Описание МО соединений углерода с использованием приема гибридизации. Связи углерод-азот, углерод-кислород. Кратные связи. Особенности сопряженных систем. Делокализация орбиталей. Ароматичность и антиароматичность. Небензоидные арены.

4.2. Распределение электронной плотности в органических молекулах  
Общие представления о поляризации связей в органических молекулах

вследствие внутримолекулярного взаимодействия атомов. Передача электронного влияния заместителей в системе  $s$ -связей. Индукционный эффект (I). Эффект поля (F). Полярный эффект (I+F). Методы оценки знака и силы индукционного эффекта. Влияние заместителей в системе сопряженных связей. Эффект сопряжения. Влияние структурных факторов на степень проявления эффекта сопряжения. О сверхсопряжении, методы графического изображения влияния заместителей на изменение распределения электронной плотности. Метод электронного резонанса.

4.3. Количественная оценка влияния заместителей на равновесные процессы.

Корреляционное уравнение Гаммета.  $s$ -константы Гаммета. Множественность  $s$ - констант заместителей.

### 4.4. Кислотность и основность органических соединений.

Общие положения. Льюисовская кислотность и основность органических соединений. Бренстедовская кислотность и основность. Типы органических кислот и общие закономерности зависимости кислотности от строения. O-H-кислоты; S-H-кислоты; N-H-кислоты; C-H-кислоты. Типы органических оснований и общие закономерности зависимости основности от строения. Аммониевые, фосфониевые, оксониевые основания,  $\pi$ -основания.

### 4.5. Интермедиаты в органических реакциях.

Карбокатионы. Методы генерирования. Методы регистрации. Влияние структурных факторов на стабильность карбокатионов и закономерности делокализации в них положительного заряда. Количественная оценка влияния заместителей на стабильность карбокатионов. Карбанионы. Методы генерирования. Влияние структурных факторов на стабильность. Стереохимия процессов, протекающих с промежуточным образованием карбанионов. Свободные радикалы и радикал-ионы. Методы регистрации свободных радикалов. Типы свободных радикалов, их структура и распределение в них спиновой плотности, генерирование свободных радикалов. Карбены, ион-радикалы.

## **5. Реакционная способность и механизм реакций**

### **5.1. Общие представления о механизмах органических реакций.**

Классификация, органических реакций реагентов. Нуклеофилы.

Электрофилы. Методы установления механизмов реакций. Кинетика реакций органических соединений. Теория переходного состояния. Теория абсолютных скоростей реакций. Скорость реакций и растворители. Кинетические изотопные эффекты. Элементарный акт реакции. Принцип Франка-Кондона.

### **5.2. Катализ органических реакций.**

Кислотно-основной катализ. Координационно-комплексный катализ. Окислительно-восстановительный катализ. Сопряженные реакции. Ферментативный катализ.

### **5.3. Гетеролитические реакции.**

Реакции нуклеофильного замещения. Реакции электрофильного замещения. Реакции нуклеофильного присоединения. Реакции электрофильного присоединения. Реакции элиминирования.

### **5.4. Гомолитические реакции.**

Радикальное замещение. Радикальное присоединение. Радикальные перегруппировки. Ион-радикальные реакции.

## **6. Методы исследования строения органических соединений**

6.1. Спектроскопия как средство исследования структуры органических молекул.

Сравнительная характеристика различных видов молекулярной спектроскопии. Новые возможности в исследовании органических веществ. Применение ЭВМ для установления строения органических соединений. Инфракрасная спектроскопия. Связь колебательных спектров со строением органических соединений. Электронные спектры основных классов органических молекул. Хромофоры. Спектроскопия ЯМР. Основы метода Химический сдвиг и его измерение. Использование химических сдвигов в структурном анализе.

## **7. Органическая химия поверхностно-активных веществ**

### **7.1. Классификация и методы синтеза ПАВ**

Характерные особенности строения и свойств ПАВ. Классификация ПАВ по гидрофильно-липофильному балансу (ГЛБ), Ребиндеру, по химическому строению. Понятие анионоактивных, катионоактивных неионогенных ПАВ. Преимущества и недостатки ПАВ различных классов. Методы синтеза и свойства анионоактивных ПАВ (солей высших карбоновых кислот, алкил-и-алкиларилсульфатов и сульфонатов и т.д.). Способы получения и свойства катионных ПАВ (солей высших алкилов, четвертичных аммониевых и пиридиновых оснований). Методы синтеза амфотерных ПАВ (высших алкиламинокислот. Бетаинов, производных имидазолинов и др.). Характерные особенности получения и свойства неионогенных ПАВ. Сырьевая база ПАВ. Методы синтеза высших спиртов, кислот, аминов. Получение окисей этилена и пропилена.

7.2. Механизмы органических реакций, используемых для синтеза ПАВ. Реакции сульфирования, сульфохлорирования, сульфоокисления, оксиэтилирования и др. Нуклеофильные, электрофильные и радикальные реагенты. Механизмы реакций нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения и присоединения. Физические и химические методы анализа и идентификации ПАВ.

7.3. Методы исследования свойств ПАВ.

Методы исследования свойств ПАВ. Измерение поверхностного натяжения динамическим, полустатическими и статическими методами. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и поверхностная активность растворов ПАВ и методы их определения. Уравнения адсорбции и, их взаимосвязь. Работа адсорбции. Адсорбционный потенциал и его расчет. Эмульсии. Типы эмульсий. Определение эмульгирующей способности ПАВ. Пеногасители и стабилизаторы пены. Методы измерения пенообразующих свойств ПАВ.

7.4. Межфазные явления на границе раздела жидкость-жидкость. Правило Антонова. Работа адгезии и когезии.

Смачивание и растекание. Методы определения смачивающей способности. Солюбилизация. Механизм солюбилизации. Факторы, влияющие на солюбилизацию. Моющее действие ПАВ. Синтетические моющие средства (СМС). Текстильно-вспомогательные вещества (ТВВ). Классификация и основные представители. Причины широкого использования ПАВ в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, быту. Традиционные и перспективные области применения ПАВ.

Руководитель ООП  
д-р хим.н. профессор



П.М. Пахомов