

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. АЛЬ-ФАРАБИ

Утверждено на заседании
Академического комитета
КазНУ им. аль-Фараби
протокол № 6 от «22» июня 2020 г.
Проректор по учебной работе
_____ Хикметов А.К.

**ПРОГРАММА
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ
ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ В ДОКТОРАНТУРУ PhD ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ
«8D05301 – Химия»**

АЛМАТЫ 2020

Программа составлена в соответствии с Государственным общеобразовательным стандартом по специальности «6D060600 – Химия». Программу составили: д.х.н., проф. Тажибаева С.М., д.х.н., проф. Оспанова А.К., д.х.н., проф. Мамутова А.А., к.х.н., доцент Бадавамова Г.Л.

Программа рассмотрена на заседании кафедры общей и неорганической химии
Протокол № _____ от -----2020г.
Зав.кафедрой _____ Ниязбаева А.И.

Одобрена на заседании методбюро факультета химии и химической технологии
Протокол № от 2020г.
Председатель методбюро _____ Мангазбаева Р.А.

Утверждена на заседании Ученого совета
Протокол №6 от 22 июня 2020г.
Председатель Ученого совета,
Декан факультета _____ Тасибеков Х.С.
Ученый секретарь _____ Тусупбекова А.С.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Цели и задачи вступительного экзамена по специальности

Цель программы: максимально объективная оценка уровня теоретической подготовки в области химии претендентов на обучение в докторантуре по специальности «Химия»

Задачи:

- выявление у претендентов уровня знаний основных этапов и закономерностей развития химической науки;
- определение понимания объективной необходимости возникновения новых направлений, а также наличия у претендентов представления о системе фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, форм и методов научного познания;
- выявление у претендентов знаний о современных представлениях в области химии;
- определение умения претендентов решать теоретические и прикладные задачи в области химии с использованием современной методологии;
- выявление умения претендентов четко формулировать ответы на поставленные вопросы в области химии.

Форма вступительного экзамена – комбинированный письменно-устный экзамен. Экзаменуемые записывают свои ответы на вопросы экзаменационного билета на листах ответов, отвечают экзаменационной комиссии устно. В случае апелляции основанием для рассмотрения являются письменные записи в листе ответов.

2. Требования к уровню подготовки лиц, поступающих в докторантуру PhD

- уметь реализовывать теоретические и/или прикладные научные исследования и разработки в области химии на высоком научном уровне, отвечающим международным требованиям;
- обладать комплексом личностных качеств, фундаментальных знаний и системных навыков, обеспечивающих высокую конкурентоспособность на мировом рынке труда, в т.ч. при трудоустройстве в специфических областях, требующих проявления глубокой ответственности, значительной самостоятельности и творческой инициативы в сложных и непредсказуемых профессиональных ситуациях.

3. Пререквизиты образовательной программы

СРФСН - «Современные проблемы физической химии» - 5 кр

СРОСН - «Современные проблемы органической химии» - 5 кр

ІГАН - «Избранные главы аналитической химии» - 5 кр.

4. Перечень экзаменационных тем

Дисциплина «Современные проблемы физической химии»

Тема 1. Химическая термодинамика.

Первое начало термодинамики. Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах. Прикладные аспекты закона Гесса для реальных химических процессов. Термохимия. Приближенные методы расчета теплоты образования и сгорания неорганических и органических веществ.

Тема 2. Теплоемкость

Связь теплоемкости с термодинамическими функциями. Виды теплоемкости. Зависимость теплоемкости от температуры. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.

Тема 3. Второе начало термодинамики.

Статистическое обоснование второго закона термодинамики. Энтропия. Второе начало термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Изменение энтропии для разных процессов.

Тема 4. Химическое равновесие.

Уравнение изотермы химической реакции и константа равновесия. Уравнение изотермы и направление химической реакции. Константа равновесия и стандартная энергия Гиббса реакции. Константа равновесия и разные способы выражения состава реакционной смеси.

Тема 5. Влияние температуры и давления на константу равновесия.

Влияние давления на равновесие химической реакции. Принцип смещения равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры. Анализ уравнений изобары и изохоры реакции. Определение констант равновесия химических реакций при любых температурах с использованием абсолютных энтропий.

Тема 6. Элементы статистической термодинамики.

Основные положения статистической термодинамики. Свойства макро- и микросостояний.

Термодинамическая вероятность и энтропия. Основные понятия о молекулярной сумме по состояниям.

Тема 7. Фазовое равновесие.

Основной закон фазового равновесия. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Однокомпонентные гетерогенные системы на примере диаграммы состояния воды. Двухкомпонентные системы с эвтектикой. Термический анализ.

Тема 8. Термодинамика неравновесных процессов

Основные понятия и определены термодинамики неравновесных процессов. Открытые и закрытые системы. Возникновение энтропии в открытых системах. Применение законов неравновесной термодинамики для химических реакций.

Тема 9. Теория растворов электролитов

Химическое взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Энергия кристаллической решетки. Модель Борна и Капустинского для вычисления энергии кристаллической решетки. Термодинамический цикл Борна-Габер. Зависимость энергии кристаллической решетки от ионного радиуса, заряда, химической природы составляющих ее ионов

Тема 10. Энергия сольватации

Сольватация (гидратация) ионов. Модель Борна и термодинамический цикл Борна-Габер для расчета энергии сольватации. Тепловой эффект сольватации. Уравнение Борна-Бьеррума для вычисления энтальпии сольватации. Реальная и химическая энергия сольватации. Зависимость теплоты сольватации (гидратации) ионов от его свойств: ионного радиуса, заряда, химической природы.

Тема 11. Основные термодинамические свойства ионов.

Стандартная энтальпия образования иона в растворе. Стандартная энергия Гиббса образования иона в растворе. Стандартная энтропия образования иона в растворе. Термодинамика ионной сольватации.

Тема 12. Теория сильных электролитов

Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия в работах Льюиса и Рендалла. Динамика развития теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Уравнения

Гюнтельберга, Гюгенгейма и Девиса для расчета средне-ионного коэффициента активности. Применение теории Дебая-Хюккеля к растворам слабых электролитов.

Тема 13. Теоретические и прикладные аспекты теории активных столкновений. Основные пути активации молекул, обмен энергией при столкновениях. Теория активных столкновений. Бимолекулярные реакции с точки зрения теории активных столкновений. Скорость и константа скорости бимолекулярных реакций. Обоснование предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Мономолекулярные реакции. Теория Линдемана.

Тема 14. Теоретические и прикладные аспекты теории активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Теория переходного состояния. Основные постулаты теории активированного комплекса (ТАК). Основное уравнение ТАК, вывод Эйринга, Эванса и Поляни. Скорость, константа скорости реакции. Статистический и термодинамический аспект теории активированного комплекса.

Тема 15. Кинетический анализ сложных реакций

Особенности кинетики обратимых, параллельных и последовательных реакций. Стационарное и квазистационарное протекание реакций. Метод стационарных концентраций Боденштейна.

Тема 16. Цепные и фотохимические реакции

Основные понятия природы цепных реакций. Основные теории кинетики цепных реакций: кинетика линейных и разветвленных цепных реакций. Фотохимические реакции, их анализ.

Тема 17. Кинетика гетерогенных реакций

Основные стадии гетерогенных реакций. Закономерности внешней и внутренней диффузии. Кинетический режим протекания гетерогенной реакции. Методы определения лимитирующей стадии гетерогенной реакции.

Тема 18. Кинетика электрохимической реакции.

Кинетические особенности протекания электрохимической реакции. Основное уравнение электрохимической кинетики. Диффузионный режим протекания электрохимической реакции. Кинетический режим протекания электрохимической реакции.

Тема 19. Теоретические основы поляризации

Поляризация, виды поляризации, причины поляризации электродов. Концентрационная поляризация, основные уравнения концентрационной (стадии массопереноса) поляризации. Электрохимическая поляризация, уравнения катодной и анодной поляризации. Уравнения Тафеля.

Тема 20. Электрическая проводимость растворов электролитов

Удельная и молярная электрическая проводимость. Зависимость электрической проводимости сильных и слабых электролитов от концентрации. Основы теории электрической проводимости Онзагера.

Тема 21. Термодинамика электрохимических процессов

Термодинамика электрохимических элементов. Уравнения Гиббса-Гельмгольца применительно к обратимым электрохимическим процессам. Классификация электродов и гальванических цепей.

Дисциплина «Современные проблемы органической химии»

Тема 1. Современное состояние теории органического строения. Классификация реакций и реагентов. Основность, нуклеофильность, электрофильность, кислотность. Теория ЖМКО. Электронные эффекты в молекулах органических соединений. Факторы, определяющие реакционную способность молекул. Теория резонанса.

Тема 2. Электрические свойства молекул и межмолекулярные силы. Теория смещения электронных пар. Индуктивный и мезомерный эффекты в статических и динамических системах

Тема 3. Кинетический контроль органической реакции. Механизм реакции радикального замещения. Алкильные радикалы, строение и основные способы генерирования.

Обнаружение и установление строения свободных радикалов.

Тема 4. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода. Карбониевые и карбениевые ионы. Факторы, влияющие на стабильность карбокатионов, объяснение стабилизирующего эффекта заместителей.

Тема 5. Механизмы SN1 и SN2. Экспериментальные доказательства. Факторы, влияющие на механизмы нуклеофильного замещения. Ионные пары в процессах мономолекулярного нуклеофильного замещения. Стереохимия. Пограничная область.

Тема 6. Теория одноэлектронного сдвига. Другие SN-механизмы.

Тема 7. Реакции элиминирования (E1, E1cB, E2). Стереохимия E2-элиминирования. Пространственная ориентация двойной связи в продуктах элиминирования. Конкуренция замещения и элиминирования

Тема 8. Электрофильное замещение у насыщенного атома углерода. Механизм электрофильного замещения. Бимолекулярные и мономолекулярные реакции, стереохимия. Нуклеофильное содействие. Реакции СН-кислот.

Тема 9. Типы механизма электрофильного ароматического замещения. Раннее и позднее переходное состояние. Стадия отщепления протона. Изомерные σ -комплексы. Классификация заместителей. Ориентация как отражение свойств σ -комплекса.

Тема 10. Нуклеофильное ароматическое замещение. Анионные σ -комплексы в реакциях S_NAr. Стабилизирующие группы и нуклеофилы. Spiроциклические σ -комплексы. Bipолярные σ -комплексы. Окисление σ -комплексов. Взаимодействие σ -комплексов с электрофилами.

Тема 11. Реакция Бартоли. Кине- и теле-замещение. Викариозное нуклеофильное замещение. Перегруппировки типа Димрота.

Тема 12. Перициклические реакции. Общая характеристика перициклических реакций. Теория перициклических реакций. Теория электроциклических реакций. Шестиэлектронные реакции циклоприсоединения.

Тема 13. Внутримолекулярные перегруппировки. Циклическое переходное состояние. Классификация внутримолекулярных перегруппировок. Теория сигматропных перегруппировок. Другие [1,j]-сигматропные сдвиги.

Тема 14. Нуклеофильные перегруппировки к электронодефицитному атому углерода. Перегруппировка Вагнера-Меервейна и родственные процессы. Скорость миграции различных групп.

Тема 15. Электрофильные перегруппировки. Механизм электрофильных перегруппировок. Одноэлектронный сдвиг в электрофильных перегруппировках. Термические радикальные перегруппировки. Фотохимические перегруппировки.

Тема 16. Некоторые новые представления о механизме таутомерных превращений. Кето-енольная таутомерия. Имин-енаминная таутомерия. Таутомерия в диазолах.

Дисциплина «Избранные главы аналитической химии»

Тема 1. Гомогенные равновесия в реальных растворах. Константы равновесия. Термодинамический вывод константы равновесия. Кинетический вывод константы равновесия.

Тема 2. Кислотно-основное равновесие. Факторы определяющие кислотность сильно разбавленных растворов сильных и слабых кислот. Факторы определяющие кислотность сильно разбавленных растворов сильных и слабых оснований.

Тема 3. Роль кислоты и растворителя в определении pH водных растворов при широком варьировании концентрации кислоты. Определение кислотности концентрированных растворов сильных кислот. Функция Гаммета.

Тема 4. Сопоставительный анализ кислотно-основных теорий. Протолитическая теория Бренстеда и Лоури. Константа двойного протолитического равновесия кислоты и растворителя.

Тема 5. Влияние природы, диэлектрической проницаемости растворителя, зарядности кислоты и размеров ее молекул (ионов) на силу кислот. Зависимость силы кислот от природы двух органических растворителей. Зависимость относительной силы двух кислот одинаковой зарядности от природы растворителя.

Тема 6. Распределительные диаграммы различных форм одно- и многоосновных слабых кислот. Графики зависимости мольных содержаний различных форм кислоты от pH раствора. Построение и анализ диаграмм распределения ($\alpha - pH$).

Тема 7. Равновесия в реакциях осаждения. Влияние многоступенчатого комплексобразования на растворимость осадков. Влияние побочных реакций (гидролиза и протонизации, комплексобразования и протонизации) ионов осадка на его растворимость в реальных растворах.

Тема 8. Равновесия в процессах комплексобразования. Исследование многоступенчатого комплексобразования методом Бьерума. Функция комплексобразования (Функция Бьерума). Кривая комплексобразования.

Тема 9. Построение кривой многоступенчатого комплексобразования ($\beta - pL$) для комплексов различного состава. Анализ кривых комплексобразования.

Тема 10. Графическая зависимость степени комплексобразования катионов от концентрации лиганда ($\alpha - pL$). Диаграммы распределения. Построение диаграмм распределения различных комплексов и их анализ.

Тема 11. Равновесия окислительно-восстановительных процессов в аналитической химии. Диаграммы распределения. Зависимость мольных содержаний различных форм редокс-пар системы от потенциала раствора.

5. Список рекомендуемой литературы

Основная литература:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа.-2003.-527с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Циблина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2008.672с.
3. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. М.: Высшая школа. - 1995. - Т. 2. - 512с.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. - 1984. - 519с.
5. Дамаскин Б.Б., О.А.Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. -1975. - 400 с.
6. Дамаскин Б.Б., О.А. Петрий. Электрохимия. М.: Высшая школа. - 1987. - 295с.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов.- М: Высшая школа.- 1982. - 320с.
8. Н.Н.Лебедев Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, 6-е изд. - М.: Химия, 2006. -592с.
9. С.Тимофеев, Л.А.Серафимов. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. - 3-е изд.- М.: ВШ,2007.-536с.

10. В.В.Кафаров, К.Н.Дорохов, Э.М.Кольцова. Системный анализ процессов химической технологии.- М.: Химия, 2003.-368с
11. В.В.Кафаров. Принципы создания безотходных химических производств.- М.:Химия,1996. - 288с.
12. Р.А.Музычкина, Д.Ю.Корулькин, Ж.А.Абилов. Технология производства и анализ фитопрепаратов.- Алматы: Казак университеті, 2011. - 356с.
13. Матакова Р.Н., Наурызбаев М.К. Теоретические основы аналитической химии. Алматы: ҚазҰУ, 2006. – 120с.
14. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии М.: ВШ, 1987. - 304с.
15. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. Киев: ВШ, 1978.–271с.
16. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии в 2 кн. М.: Высшая школа, 2004. –361с.
17. СкугД., Уэст Д. Основы аналитической химии в 2 ч. М.: ВШ, 1982.–480с.
18. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. М.: Высшая школа, 2002. – 412с.

Дополнительная литература:

1. Физическая химия /под ред. Никольского Б.П./ Л.: Химия. - 1987. - 880с.
2. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. - 1978. - 645с.
3. Глазов В.М. Основы физической химии. М.: Высшая школа. - 1981. - 456с.
4. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир. -1980.- Т.1. - 580 с, - т.2 - 584с.
5. Товбин М.В. Физическая химия. Киев: Вища школа. - 1975. - 488с.
6. Прикладная электрохимия. Ред. А.А. Ротинян. 3-е изд.Л.:Химия.-1974.-536с.
7. Ротинян А.А., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.:Химия.- 1981.- 423с.
8. В.В. Скорчеллетти. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия. -1974. - 567с.
9. В.С. Багоцкий. Основы электрохимии. М.: Химия. -1988. - 399с.
10. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. -М.:Высшая школа. – 1988.- 712с.
11. Бакеев М. Основы теории гидратации и растворения солей. – Алматы:наука.- 1990.-55с.
12. Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И.Современное состояние теории сольватации и растворения.-Алматы: Казак университеты.-2004.-130с.
13. В.С.Тимофеев. Системные закономерности в технологии основного органического синтеза.- М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2001.-107с.
14. И.П.Мухленов. Расчеты химико-технологических процессов. М.: Химия, 2002.-326с.
15. И.П.Мухленов. Основы химической технологии.- М.: ВШ, 1998.- 642с.
16. Н.Н.Лебедев, М.Н.Манатов, В.Ф.Швец. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд.- М., Химия, 2002.376с.
17. П.Бенедек, А.Ласло. Научные основы химической технологии.- М.: Химия, 2008. – 376с.
18. В.А.Аверьянов, Г.В.Сомов, Б.А. Марков. Лабораторный практикум по технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – Новомосковск, 2005.– 172с.
19. Г.В.Одабашян, В.Ф.Швец. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1992. – 240с.
20. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии.М.: Мир,2001. -267 с.
21. Васильев В.П. и др. Аналитическая химия. Сборник вопросов и задач. М.: Дрофа, 2004. – 318с.
22. Аналитическая химия. Проблемы и подходы./Подред.Р.Кельнер,Ж.-М.Мерме, М.Отто. Пер.с англ. В 2-х томах.- М.: Мир,2004.