

**УТВЕРЖДЕНО**  
на заседании Ученого совета  
НАО «КазНУ им. аль-Фараби».  
Протокол №11 от 11.06.2024 г.

**Программа вступительного экзамена  
для поступающих в докторантуру  
на группу образовательных программ  
D089 – «Химия»**

**I. Общие положения.**

1. Программа составлена в соответствии с Приказом Министра образования и науки Республики Казахстан от 31 октября 2018 года № 600 «Об утверждении Типовых правил приема на обучение в организации образования, реализующие образовательные программы высшего и послевузовского образования» (далее – Типовые правила).

2. Вступительный экзамен в докторантуру состоит из собеседования, написания эссе и экзамена по профилю группы образовательных программ.

Блок	Баллы
1. Собеседование	30
2. Эссе	20
3. Экзамен по профилю группы образовательной программы	50
Всего/проходной	100/75

3. Продолжительность вступительного экзамена - 3 часа 10 минут, в течение которых поступающий пишет эссе, отвечает на электронный экзаменационный билет. Собеседование проводится на базе вуза до вступительного экзамена.

**II. Порядок проведения вступительного экзамена.**

1. Поступающие в докторантуру на группу образовательных программ D089 - «Химия» пишут проблемное / тематическое эссе. Объем эссе – не менее 250-300 слов.

2. Электронный экзаменационный билет состоит из 3 вопросов.

**Темы для подготовки к экзамену по профилю группы образовательной программы.**

Дисциплина «Теории и 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. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями. Виды теплоемкости. Зависимость теплоемкости от температуры. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.

**Тема 2.** Второе начало термодинамики.

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

**Тема 3.** 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 4.** 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 5.** Основы статистической термодинамики

Основные постулаты статистической термодинамики. Микро- и макросостояние системы. Расчет термодинамической вероятности методом Больцмана. Распределение молекул по энергиям. Статистическая сумма. Сумма по состояниям и ее связь с термодинамическими функциями. Поступательная сумма по состояниям. Вращательная сумма по состояниям. Колебательная сумма по состояниям. Электронные и ядерные суммы по состояниям.

**Тема 6.** 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-Габера. Зависимость энергии кристаллической решетки от ионного радиуса, заряда, химической природы составляющих ее ионов

**Тема 7.** Энергия сольватации

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

**Тема 8.** Теория сильных электролитов

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

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

**Тема 9.** Электропроводность растворов электролитов.

Удельная и молярная электропроводность. Концентрационная зависимость электропроводности слабых и сильных электролитов. Законы Кольрауша, Дебая-Онзагера. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Эффекты Вина и Дебая-Фолькенгагена.

**Тема 10.** 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 11.** 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 12.** Кинетический анализ сложных реакций

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

**Тема 13.** Адсорбционные равновесия

Уравнения изотермы адсорбции. Уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, Брунауэра -Эммета-Теллера. Адсорбционное уравнение Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Гидрофильно-липофильный баланс молекул ПАВ.

**Тема 14.** Кинетика электрохимической реакции.

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

**Тема 15.** 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.

### **3. Список использованных источников.**

#### **Основная:**

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа.-2003.-527 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2008.-672 с.
3. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. М.: Высшая школа. 1995. Т. 2. - 512 с.
4. Эткинс П., Дж. Де Паула. Физическая химия. Равновесная термодинамика. М.: Мир, 2007. с.494.
5. Ягодовский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М.: БИНОМ, 2005. -496 с.
6. Байрамов В.М. Основы электрохимии. – М.: Academia, 2005. – 240 с.
7. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. М.: Высшая школа. 1995. Т.1.
8. Буданов В.В., Ломова Т.Н., Рыбкин В.В. Химическая кинетика. – М.:Лань, 2014. – 288 с.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. - 1984. - 519 с.
10. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. Алматы. 2011, 101с.

#### **Дополнительная:**

1. Основы физической химии. Под редакцией академика РАН проф. Лунина. М.: Издательство «Экзамен». – 2005. 480 с.
2. Базаров И. Термодинамика. М.: Высшая школа. 1991. 376 с.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1984. 519 с.
4. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов.- М: Высшая школа.- 1982. - 320 с.
5. Бакеев М. Основы теории гидратации и растворения солей. - Алматы: Наука, 1990. -55 с.

#### **Дисциплина «Современные проблемы органической химии»**

##### **Тема. Современное состояние теории органического строения**

Подтемы. Классификация реакций и реагентов. Основность, нуклеофильность, электрофильность, кислотность. Теория ЖМКО.

##### **Тема. Факторы, определяющие реакционную способность молекул**

Подтемы. Электрические свойства молекул и межмолекулярные силы. Теория смещения электронных пар. Электронные эффекты в молекулах органических соединений. Индуктивный и мезомерный эффекты в статических и динамических системах. Кинетический контроль органической реакции.

##### **Тема. Механизм реакции радикального замещения**

Подтемы. Алкильные радикалы, строение и основные способы генерирования. Обнаружение и установление строения свободных радикалов.

**Тема. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода.**

Подтемы. Карбониевые и карбениевые ионы. Факторы влияющие на стабильность карбокатионов, объяснение стабилизирующего эффекта заместителей. Механизмы SN1 и SN2. Экспериментальные доказательства. Факторы, влияющие на механизмы нуклеофильного замещения. Ионные пары в процессах мономолекулярного нуклеофильного замещения. Стереохимия. Пограничная область. Теория одноэлектронного сдвига. Другие SN-механизмы.

**Тема. Реакции элиминирования**

Подтемы. Реакции элиминирования: E1, E1cB, E2. Стереохимия E2-элиминирования. Пространственная ориентация двойной связи в продуктах элиминирования. Конкуренция замещения и элиминирования.

**Тема. Электрофильное замещение у насыщенного атома углерода.**

Подтемы. Механизм электрофильного замещения. Бимолекулярные и мономолекулярные реакции, стереохимия. Нуклеофильное содействие. Реакции СН-кислот.

**Тема. Типы механизма электрофильного ароматического замещения**

Подтемы. Раннее и позднее переходное состояние. Стадия отщепления протона. Изомерные  $\sigma$ -комплексы. Классификация заместителей. Ориентация как отражение свойств  $\sigma$ -комплекса.

**Тема. Нуклеофильное ароматическое замещение.**

Подтемы. Нуклеофильное ароматическое замещение. Анионные  $\sigma$ -комплексы в реакциях  $S_NAr$ . Стабилизирующие группы и нуклеофилы. Spirocyclic  $\sigma$ -комплексы. Bipolar  $\sigma$ -комплексы. Окисление  $\sigma$ -комплексов. Взаимодействие  $\sigma$ -комплексов с электрофилами. Реакция Бартоли. Кинетическое и термическое замещение. Викариозное нуклеофильное замещение. Перегруппировки типа Димрота.

**Тема. Перициклические реакции.**

Подтемы. Общая характеристика перициклических реакций. Теория перициклических реакций. Теория электроциклических реакций. Шестиэлектронные реакции циклоприсоединения.

**Тема. Внутримолекулярные перегруппировки.**

Подтемы. Классификация внутримолекулярных перегруппировок. Циклическое переходное состояние. Теория сигматропных перегруппировок. Другие [1,j]-сигматропные сдвиги. Нуклеофильные перегруппировки к электронодефицитному атому углерода. Перегруппировка Вагнера-Меервейна и родственные процессы. Скорость миграции различных групп.

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

**Тема. Новые представления о механизме таутомерных превращений.**

Подтемы. Кето-енольная таутомерия. Имин-енаминная таутомерия. Таутомерия в диазолах

### **3. Список использованных источников.**

#### **Основная:**

1. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. /Учебник для высшей школы/. Бином, 2012
2. Реутов О.А., Курц А. Л., Бутин К.П. Органическая химия. Бином, 2012
3. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. / 4 т. Серия: Лучший зарубежный учебник/. 2020
4. Травень В.Ф. Органическая химия./ 3 т. : учеб. пособие для вузов/. 2013.

#### **Дополнительная:**

1. Бутин К.П. Органическая химия. Часть 1,2,3 /Классический университетский учебник/. Бином, 2012
2. Травень В.Ф. Задачи по органической химии. / Учебник для высшей школы/ Бином, 2016

#### **Дисциплина «Неорганическая химия»**

##### **Тема «Метод валентных связей»**

Подтема «Применение метода валентных связей для объяснения образования конкретной молекулы и молекулярного иона»

##### **Тема «Метод молекулярных орбиталей»**

Подтема «Применение метода молекулярных орбиталей для объяснения образования конкретной молекулы и молекулярного иона»

Подтема «Построение диаграмм молекулярных орбиталей»

##### **Тема «Строение атома. Периодический закон»**

Подтема «Модель строения атома Нильса Бора»

##### **Тема «Комплексные соединения»**

Подтема «Образование комплексных соединений с точки зрения теории кристаллического поля»

Подтема «Образование комплексных соединений с точки зрения метода валентных связей»

Подтема «Образование низкоспиновых и высокоспиновых комплексов»

Подтема «Координационные формулы комплексных соединений»

##### **Тема «Химическая связь и строение молекул»**

Подтема «Ковалентная связь»

Подтема «Ионная связь»

Подтема «Водородная связь»

Подтема «Металлическая связь»

Подтема «Правила Гиллеспи. Предсказание геометрического строения молекул»

##### **Тема «Строение твердого тела и жидкости»**

Подтема «Межмолекулярное взаимодействие»

Подтема «Кристаллическое строение вещества»

Подтема «Аморфное состояние вещества»

Подтема «Жидкости»

Подтема «Кристаллогидраты»

**Тема «Общие свойства металлов»**

Подтема «Физические и химические свойства металлов»

Подтема «Электронное строение металлов»

Подтема «Кристаллическое строение металлов»

Подтема «Получение металлов высокой чистоты»

**Тема «Неорганический синтез»**

Подтема «Газофазный синтез неорганических веществ»

Подтема «Твердофазный синтез неорганических веществ»

**Тема «Химия элементов V группы Периодической системы»**

Подтема «Свойства азота и его соединений»

Подтема «Свойства фосфора и его соединений»

Подтема «Свойства сурьмы и его соединений»

Подтема «Свойства висмута и его соединений»

**Тема «Химия элементов VI группы Периодической системы»**

Подтема «Свойства серы и его соединений»

Подтема «Свойства селена и его соединений»

Подтема «Свойства хрома и его соединений»

**Тема «Химия элементов VII группы Периодической системы»**

Подтема «Свойства марганца и его соединений»

Подтема «Свойства рения и его соединений»

### **3. Список использованных источников.**

#### **Основная:**

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник. Санкт-Петербург, «Лань», 2018. -744 с.

#### Дисциплина «Аналитическая химия»

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

**Тема 2.** Гетерогенные равновесия в реальных растворах. Константы равновесия. Термодинамический вывод константы равновесия. Кинетический вывод константы равновесия.

**Тема 3.** Распределительные диаграммы различных форм одно- и многоосновных слабых кислот. Графики зависимости мольных содержаний различных форм кислоты от рН раствора. Построение и анализ диаграмм распределения ( $\alpha - \text{pH}$ ).

**Тема 4.** Равновесия в процессах комплексообразования. Исследование многоступенчатого комплексообразования методом Бьерума. Функция комплексообразования (Функция Бьерума). Кривая комплексообразования.

**Тема 5.** Построение кривой многоступенчатого комплексообразования ( $\beta$ - $pL$ ) для комплексов различного состава. Анализ кривых комплексообразования.

**Тема 6.** Графическая зависимость степени комплексообразования катионов от концентрации лиганда ( $\alpha$ - $pL$ ). Диаграммы распределения. Построение диаграмм распределения различных комплексов и их анализ.

**Тема 7.** Равновесия окислительно-восстановительных процессов в аналитической химии. Диаграммы распределения. Зависимости мольных содержаний различных форм редокс-пар системы от потенциала раствора.

**Тема 8.** Равновесия в системе «твердая фаза-насыщенный раствор». Влияние реакции многоступенчатого комплексообразования с одноименным ионом осадка на его растворимость. Вывод зависимости « $S_{ос.} - pAn$ » (на примере галогенида серебра).

**Тема 9.** Гетерогенное равновесие. Закономерности перевода одних малорастворимых электролитов в другие. Примеры использования их в химическом анализе.

**Тема 10.** Анализ реальных объектов сложного состава на содержание различных компонентов: смеси металлов, неметаллов, солей, кислот и т.д. Выбор схемы анализа, методов разделения и количественного определения компонентов смеси при их совместном присутствии в заданном объекте.

**Тема 11.** Кислотно-основное равновесие. *Решение задач* на определение  $pH$  сильно разбавленных растворов: а) сильных кислот, оснований; б) слабых кислот, оснований.

**Тема 12.** Кислотно-основное равновесие. *Решение задач* на определение  $pH$  разбавленных растворов: а) смесей сильных и слабых кислот; б) смесей сильных и слабых оснований.

**Тема 13.** Ионные равновесия в разбавленных растворах солей: *решение задач* на определение  $pH$  разбавленных растворов солей разного состава (средних, кислых, амфотерных).

**Тема 14.** Ионные равновесия в растворах буферных смесей: *решение задач* на определение кислотности и буферной емкости растворов, образованных слабыми кислотами средней силы ( $n_{дисс.} > 5\%$ ).

**Тема 15.** Ионные равновесия в реакциях осаждения. *Решение задач* на расчет растворимости осадка с учетом влияния различных побочных процессов: а) гидролиза и протонизации; б) многоступенчатого комплексообразования и протонизации.

### **3. Список использованных источников.**

#### **Основная:**

1. Матакова Р.Н., Наурызбаев М.К. Теоретические основы аналитической химии. Алматы: ҚазҰУ, 2006. – 120 с.
2. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии в 2 кн. М.: Высшая школа, 2004. – 361с.
3. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. М.: ВШ, 2002. – 412с.



4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001.-267 с.
5. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2018. – 462с.
6. Васильев В.П. и др. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа, 2004. – 416с.

**Дополнительная:**

1. Васильев В.П. и др. Аналитическая химия. Сборник вопросов и задач. М.: Дрофа, 2004. – 318 с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы./Подред.Р.Кельнер, Ж.-М. Мерме, М.Отто. Пер.с англ. В 2-х томах. Мир, 2004.-
3. Кристиан Г. Аналитическая химия. Лучший зарубежный учебник. В 2 томах. М.: Бином, 2009. –504 с.
4. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии М.: ВШ, 1987. - 304с.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии в 2 ч. М.: ВШ, 1982.– 480с.