

Программа по химии для поступающих в магистратуру

Программа включает ключевые вопросы основных химических дисциплин, изучаемых не только на химическом факультете Московского университета, но также на всех химических факультетах классических университетов России: неорганическая химия, аналитическая химия, физическая химия, органическая химия, высокомолекулярные соединения, коллоидная химия и химические основы жизни.

Неорганическая химия

Структура Периодической системы Д.И.Менделеева и ее связь с электронной структурой атомов, закон Мозли. Периодичность в изменении величин радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности атомов в группе и по периоду. Периодичность в изменении свойств простых веществ и основных классов химических соединений (оксиды, гидроксиды, галогениды). Вертикальные, горизонтальные и диагональные аналогии в Периодической системе.

Основные типы химической связи. Характеристики химической связи в молекулах: энергия, длина, валентный угол, порядок (кратность) и полярность. Представление о гибридизации атомных орбиталей. Геометрия многоатомных молекул: модель Гиллеспи на примере частиц H_2O , SF_4 , ICl_4^- .

Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Метод МО ЛКАО. Двухцентровые двухэлектронные молекулярные орбитали. Энергетические диаграммы двухатомных гомоядерных молекул, образованных элементами 1-го и 2-го периодов. Корреляции между порядком связи, энергией ионизации и магнитными свойствами на примере частиц O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} .

Основные понятия химии комплексных соединений: центральный атом и его координационное число; лиганды, дентатность, донорный атом, внутренняя и внешняя координационные сферы. Изомерия комплексных соединений. Понятие о классификации комплексных соединений. Хелатный эффект.

Теория кристаллического поля (ТКП). Симметрия *d*-орбиталей. Изменение энергии *d*-орбиталей в сферическом, октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Влияние на величину энергии расщепления природы центрального атома (заряда, радиуса, электронной конфигурации), природы, числа и расположения лигандов. Спектрохимический ряд.

Окраска и магнитные свойства комплексов. Эффект Яна—Теллера, тетрагональное искажение октаэдрических комплексов. Плоскоквадратные комплексы. Сравнение строения комплексных ионов $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Элементы 1-й группы (Li, Na, K, Rb, Cs). Закономерности в изменении электронных конфигураций, величин радиусов, энергии ионизации и электроотрицательности атомов. Диагональное сходство литий — магний. Получение и сравнение устойчивости соединений Li_2O_2 и Na_2O_2 ; Li_2O и Na_2O .

Элементы 2-й группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Закономерности в изменении электронных конфигураций, величин радиусов, энергии ионизации и электроотрицательности атомов. Диагональное сходство бериллий — алюминий. Получение гидроксидов $\text{M}(\text{OH})_2$ и сравнение их кислотно-основных свойств в ряду Be—Mg—Ca—Sr—Ba.

Элементы 13-й группы (B, Al, Ga, In, Tl). Закономерности в изменении электронной конфигурации, размеров атомов, энергии ионизации, сродства к электрону,

электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Химические способы разделения соединений алюминия и бериллия. Получение, строение, свойства диборана B_2H_6 .

Элементы 14-й группы (C, Si, Ge, Sn, Pb). Закономерности в изменении электронной конфигурации, размеров атомов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Кислородные соединения элементов 14-й группы. Сопоставление строения и свойств CO_2 и SiO_2 .

Элементы 15-й группы (N, P, As, Sb, Bi). Закономерности в изменении электронной конфигурации, размеров атомов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Сопоставление прочности одинарных ($\text{Э}-\text{Э}$), двойных ($\text{Э}=\text{Э}$) и тройных ($\text{Э}\equiv\text{Э}$) связей. Получение, сопоставление строения и свойств (кислотных, окислительной активности и термической устойчивости) HNO_2 и HNO_3 .

Элементы 16-й группы (O, S, Se, Te, Po). Закономерности в изменении электронной конфигурации, величин радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Отличительные свойства кислорода, кратность связи и особенности катенации (образования гомоядерных цепей) в ряду O–S–Se–Te. Получение, сопоставление строения и свойств (кислотных, окислительной активности и термической устойчивости) H_2SO_3 и H_2SO_4 .

Элементы 17-й группы (F, Cl, Br, I). Закономерности в изменении электронной конфигурации, величин радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности и характерных степеней окисления атомов. Особенности фтора. Межмолекулярные взаимодействия и физические свойства простых веществ. Строение и свойства (термодинамическая устойчивость, окислительные, кислотные свойства) кислот хлора по ряду Cl(I)—Cl(III)—Cl(V)—Cl(VII).

Элементы 4-й группы (Ti, Zr, Hf). Закономерности в изменении электронных конфигураций, величин радиусов, энергии ионизации, электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Сопоставление строения и свойств одноподобных соединений в ряду Ti(IV)—Ti(III)—Ti(II) (оксиды, гидроксиды, галогениды). Комплексные соединения Ti.

Элементы 5-й группы (V, Nb, Ta). Закономерности в изменении электронных конфигураций, величин радиусов, энергии ионизации, электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Строение и химические свойства катионных и анионных форм соединений ванадия (V) в водном растворе. Получение и сопоставление окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений V(II)—V(III)—V(IV)—V(V) в водном растворе.

Элементы 6-й группы (Cr, Mo, W). Закономерности в изменении электронных конфигураций, величин радиусов, энергии ионизации, электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства соединений хрома в ряду Cr(VI)—Cr(III)—Cr(II). Получение, сопоставление строения и свойств (кислотных свойств, термодинамической устойчивости и окислительной активности) оксидов ЭO_3 ($\text{Э} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

Элементы 7-й группы (Mn, Tc, Re). Закономерности в изменении электронных конфигураций, величин радиусов, энергии ионизации, электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства соединений марганца в ряду Mn(II)-Mn(III)-Mn(IV)-Mn(VI)-Mn(VII). Получение, сопоставление строения и свойств (термодинамической устойчивости, кислотно-основных, окислительно-восстановительных) соединений Mn(VII)–Tc(VII)–Re(VII).

3d-элементы 8-й, 9-й и 10-й групп (Fe, Co, Ni). Закономерности в изменении электронных конфигураций, величин радиусов, энергии ионизации, электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства гидроксидов M(OH)₂ и M(OH)₃ в ряду Fe-Co-Ni. Получение и сопоставление свойств (термодинамической устойчивости, кислотно-основных, окислительно-восстановительных) соединений Fe(II), Fe(III) и Fe(VI).

Элементы 11-й группы (Cu, Ag, Au). Закономерности в изменении электронных конфигураций, величин радиусов, энергии ионизации, электроотрицательности, характерных степеней окисления и координационных чисел атомов. Термодинамическая устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов и гидроксидов Cu и Ag. Получение, строение и диспропорционирование соединений Cu(I).

Элементы 12-й группы (Zn, Cd, Hg). Закономерности в изменении электронных конфигураций, радиусов, энергии ионизации, электроотрицательности, характерных степеней окисления, координационных чисел атомов. Кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства гидроксидов M(OH)₂ в ряду Zn–Cd–Hg. Получение, строение и диспропорционирование соединений Hg₂²⁺.

Аналитическая химия

Основные характеристики методов химического анализа. Понятие о систематических и случайных погрешностях химического анализа. Статистическая обработка результатов измерений.

Представительная проба. Размер и способы отбора пробы. Подготовка пробы к анализу.

Идеальные и реальные системы. Активность, равновесная и общая концентрации. Термодинамическая и концентрационные константы равновесий.

Кислотно-основное равновесие. Современные представления о кислотах и основаниях.

Основные положения кислотно-основных теорий Бренстеда-Лоури и Льюиса. Влияние природы растворителей на силу кислот и оснований. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей. Буферные растворы и их свойства.

Кислотно-основное титрование. Индикаторы. Определение кислот (индивидуальных и их смесей) и оснований (индивидуальных и их смесей).

Комплексные соединения. Равновесие комплексообразования и его количественные характеристики. Аналитически важные свойства КС. Применение комплексов в химическом анализе. Комплексометрическое титрование. Металлохромные индикаторы. Прямое, обратное, вытеснительное и косвенное титрование. Способы повышения селективности комплексометрического определения элементов.

Окислительно-восстановительные (ОВ) реакции. ОВ электродный потенциал (стандартный, равновесный, формальный), факторы, влияющие на него. Константы равновесия и направление ОВ реакций.

ОВ-титрование. Способы определения конечной точки титрования. Индикаторы. Методы ОВ титрования: дихроматометрия, иодометрия, перманганатометрия.

Гетерогенное равновесие в системе осадок-раствор. Произведение растворимости, растворимость, факторы влияющие на растворимость.

Образование, свойства, условия получения кристаллических и аморфных осадков. Загрязнение осадков и пути его устранения.

Гравиметрический анализ: сущность, преимущества и недостатки метода. Примеры определений.

Методы разделения и концентрирования в химическом анализе. Экстракция.

Хроматографические методы анализа. Классификации методов по разным принципам. Основные хроматографические параметры. Качественный и количественный анализ.

Газовая хроматография. Сорбенты и носители. Механизм разделения. Детекторы. Области применения.

Жидкостная хроматография (ЖХ). Виды ЖХ. Преимущества ВЖХ. Нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты ВЖХ. Подвижные и неподвижные фазы, принципы их выбора. Детекторы. Области применения.

Электрохимические методы анализа: Общая характеристика, классификация. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Измерение потенциала. Классификация индикаторных электродов. Практическое применение ионометрии.

Кулонометрия и кулонометрическое титрование. Теоретические основы. Практическое применение.

Вольтамперометрия. Характеристики вольтамперной кривой. Современные виды вольтамперометрии, преимущества и ограничения по сравнению с классической полярографией. Амперометрическое титрование.

Спектроскопические методы анализа. Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих с излучением, характеру процесса, диапазону электромагнитного излучения.

Атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный методы анализа. Источники атомизации и излучения частиц. Физические и химические процессы в атомизаторах. Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Аналитические возможности и области применения методов.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Основной закон светопоглощения. Получение окрашенных соединений, спектрофотометрические реакции. Количественный анализ, анализ многокомпонентных систем, исследование реакций в растворах. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода. Примеры практического применения.

Молекулярная люминесцентная спектроскопия. Классификация по источникам возбуждения, механизму и длительности свечения. Флуоресценция и фосфоресценция.

Схема Яблонского. Основные закономерности. Факторы, влияющие на интенсивность люминесценции. Тушение люминесценции. Физико-химические и спектральные помехи. Аналитические возможности метода, его метрологические характеристики. Примеры использования.

Органическая химия

Основные функциональные группы и классы органических соединений. Типы изомерии органических соединений. Понятие о конформациях на примере алканов. Геометрическая изомерия алкенов. Понятие об оптической активности и хиральности с одним асимметрическим атомом углерода. Понятие об энантиомерах и рацематах. R,S-номенклатура. Соединения с двумя хиральными центрами. Понятие о диастереомерах.

Алканы. Методы синтеза алканов. Химические свойства алканов. Механизм цепной радикальной реакции. Крекинг.

Алкены. Методы синтеза алкенов. Гидрирование алкенов. Гидроборирование. Озонолиз алкенов. Окисление алкенов до диолов. Электрофильное присоединение к алкенам. Механизм реакции. Присоединение брома к алкенам. Гидрогалогенирование. Кислотно-катализируемая гидратация алкенов, гидроксимеркурирование. Свободнорадикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу. Аллильное бромирование.

Алкины. Методы синтеза алкинов. С-Н-кислотность алкинов. Гидратация алкинов. Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Диены. Методы получения диенов. 1,2- и 1,4-присоединение к сопряженным диенам. Реакция Дильса-Альдера.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах. Механизмы S_N1 и S_N2 . Основные закономерности протекания реакций нуклеофильного замещения. β -Элиминирование. Механизмы элиминирования (E1, E2). Основные закономерности протекания этих реакций.

Спирты, как слабые О-Н кислоты. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген. Дегидратация спиртов. Окисление спиртов. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Простые эфиры. Методы синтеза. Оксираны. Методы получения. Реакции раскрытия эпоксидов под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.

Альдегиды и кетоны. Присоединение нуклеофилов к карбонильной группе. Механизм. Восстановление карбонильных соединений. Окисление карбонильных соединений. 1,3-Дитианы. Синтез, СН-кислотность. Кето-енольная таутомерия кетонов, diketонов и кетоэфиров. Реакции, протекающие через образование енольной формы. Галогенирование карбонильных соединений. Галоформная реакция. Альдольно-кратоновая конденсация в кислой и щелочной среде. Направленная альдольная конденсация. Сложноэфирная конденсация. Синтезы с использованием ацетоуксусного эфира и малонового эфира.

Карбоновые кислоты. Влияние заместителей на кислотность. Декарбоксилирование. Реакция галогенирования по α -углеродному атому. Производные карбоновых кислот. Галогенангидриды, ангидриды карбоновых кислот, сложные эфиры. Синтез и свойства. Синтез амидов карбоновых кислот. Секстетные перегруппировки. Нитрилы.

Строение бензола. Ароматичность. Правило Хюккеля. Критерии ароматичности (энергетический, структурный, магнитный). Признаки ароматичности (реакционная способность). Свойства алифатической боковой цепи в ароматических углеводородах. Галогенирование толуола и его гомологов в боковую цепь. Окисление боковой цепи. Гидрирование.

Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Электрофильные агенты и механизм реакций нитрования, галогенирования, сульфирования, алкилирования и ацилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Ориентация электрофильного замещения. Побочные

процессы в реакциях алкилирования. Формилирование. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду.

Синтез алифатических нитросоединений. Синтез аминов. Свойства аминов. Основность. Защита аминогруппы. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов с азотистой кислотой.

Диазо- и азо-соединения. Соли диазония. Диазотирование первичных ароматических аминов. Реакции диазосоединений с выделением азота. Азосочетание. Диазометан.

Фенолы и хиноны. Методы синтеза фенолов. Свойства фенолов. Получение *o*- и *p*-бензохинонов.

Классификация алициклов. Типы напряжения в циклоалканах и конформации. Методы синтеза соединений ряда циклопропана и циклобутана. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом. Синтез соединений ряда циклопентана и циклогексана.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Методы синтеза пятичленных гетероциклов. Метод Паала-Кнорра. Электрофильное замещение. Кислотность пиррола. Индол. Синтез индолов по Фишеру.

Шестичленные гетероциклы. Пиридин, ароматичность, основность. Синтез пиридинов. Химические свойства пиридина. Основность. Реакции электрофильного замещения. *N*-окись пиридина, получение и использование в синтезе. Нуклеофильное замещение в пиридинах. Хинолин.

Аминокислоты. Конфигурация природных *L*-аминокислот. Амфотерность, изоэлектрическая точка. Химические свойства COOH и NH_2 групп. Важнейшие способы синтеза аминокислот. Методы образования пептидной связи. Защитные группы для амино- и карбоксильных групп, активация карбоксильной группы, синтез пептидов на твёрдом носителе. Белки.

Физическая химия

Первый закон термодинамики и его формулировки. Дифференциальная и интегральная форма 1-го закона. Внутренняя энергия и энтальпия, вычисление их изменения в различных процессах. Теплота и работа для различных процессов в газах.

Термохимия. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры, уравнение Кирхгофа.

Второй закон термодинамики и его формулировки. Энтропия и её свойства. Вычисление изменения энтропии для различных процессов.

Характеристические функции, их определение и свойства. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции в роли термодинамических потенциалов, условия равновесия, экстремумы и направление самопроизвольных процессов.

Определение фазы, числа компонентов, числа степеней свободы. Условия фазового равновесия. Уравнение фазы (уравнение Гиббса – Дюгема). Правило фаз Гиббса. Химические потенциалы.

Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (на любом примере).

Определение идеального раствора. Выражение для химического потенциала компонента. Закон Рауля. Неидеальные растворы. Метод активностей Льюиса.

Условие химического равновесия. Изотерма химической реакции. Константа равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры, уравнение изобары Вант-Гоффа.

Адсорбция. Уравнение Лэнгмюра, его термодинамический вывод и область применения. Вычисление параметров уравнения Лэнгмюра из опытных данных.

Каноническая сумма по состояниям и её свойства. Молекулярная сумма по состояниям и её составляющие. Связь с канонической суммой по состояниям. Вычисление энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса с помощью сумм по состояниям.

Скорость химической реакции. Элементарные и сложные реакции. Основной постулат химической кинетики. Молекулярность и порядок реакции. Константа скорости. Методы определения порядка реакции и константы скорости.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы её определения.

Теория активных соударений для бимолекулярной реакции, основные понятия и допущения. Уравнение Траутца–Льюиса.

Теория активированного комплекса (переходного состояния). Допущения, используемые при построении теории. Статистический вывод основного уравнения (уравнения Эйринга).

Основные понятия катализа. Основные механизмы каталитических реакций. Активность, селективность и устойчивость катализатора. Число (частота) оборотов катализатора.

Ферментативный катализ. Ферменты как катализаторы, их особенности. Вывод уравнения Михаэлиса – Ментен и определение кинетических параметров из опытных данных. Ингибирование ферментативных реакций.

Растворы электролитов. Активность, коэффициент активности. Теория Дебая – Хюккеля: основные положения и допущения, понятие ионной атмосферы. Первое и второе приближения теории для расчёта коэффициентов активности.

Электропроводность растворов электролитов: удельная, эквивалентная и молярная электропроводности, подвижности отдельных ионов. Зависимость подвижности от концентрации. Закон Кольрауша.

Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором. Гальванический элемент. Понятие ЭДС. Уравнение Нернста.

Термодинамика гальванического элемента. Применение уравнения Гиббса – Гельмгольца к электрохимическим системам. Определение методом ЭДС изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции.

Коллоидная химия

Дисперсные системы. Поверхностное натяжение. Поверхностно-активные вещества, их влияние на поверхностное натяжение. Адсорбционное уравнение Гиббса.

Смачивание. Уравнение Юнга. Термодинамические условия несмачивания, смачивания и растекания.

Мицеллообразование в водных и неводных средах. Термодинамика мицеллообразования.

Методы получения и факторы стабилизации дисперсных систем.

Реологическое поведение свободно- и связкодисперсных систем. Природа контактов в связнодисперсных системах.

Химические основы жизни

Структура и функции нуклеиновых кислот. Структура и функции белков. Структура и функции биологических мембран.

Генетический код. Репликация ДНК и транскрипция. Основы генетической биоинженерии.

Ферменты как белковые катализаторы. Классификация ферментов. Основные уравнения кинетики ферментативных реакций

Ферментативный катализ в химии, примеры практического использования ферментов. Лекарственные препараты на основе ферментов и их ингибиторов.

Высокомолекулярные соединения

Особенности строения и свойств высокомолекулярных соединений, отличающих их от низкомолекулярных аналогов. Средние молекулярные массы и кривые молекулярно-массового распределения полимеров.

Особенности строения полимерных молекул: конфигурационная и конформационная изомерия. Явление гибкости макромолекул: причины и механизм. Модели количественного описания гибкости.

Термодинамические и гидродинамические особенности растворов полимеров.

Уравнение состояния полимера в растворе. Определение молекулярной массы и размеров макромолекул.

Полиэлектролиты и их классификация, особенности диссоциативного и конформационного поведения. Осмотическое давление растворов полиэлектролитов.

Полиамфолиты.

Синтез полимеров по цепному и ступенчатому механизмам. Влияние условий синтеза на скорость реакции, молекулярную массу и стереорегулярность образуемых макромолекул. Сополимеризация.

Химические реакции полимеров. Полимераналогичные превращения, внутри- и межмолекулярные реакции, реакции деструкции.

Механические свойства полимеров. Термомеханический анализ. Природа и механизм высокоэластической и вынужденно-эластической деформаций. Хрупкость стеклообразных полимеров.

Структура кристаллических полимеров. Термодинамика и кинетика кристаллизации, особенности деформационного поведения кристаллических полимеров.