

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО «СамГТУ»,
д.т.н., профессор

Д. Е. Быков

« 30 » сентября 2020 г.



**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА
в аспирантуру СамГТУ**
по направлению подготовки **04.06.01 Химические науки**

профили:

Неорганическая химия (02.00.01)

Органическая химия (02.00.03)

Физическая химия (02.00.04)

Нефтехимия (02.00.13)

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

К вступительным испытаниям по программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре СамГТУ допускаются лица, имеющие образование не ниже высшего (специалитет или магистратура).

Прием осуществляется на конкурсной основе по результатам вступительных испытаний.

Программа вступительных испытаний по программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению 04.06.01 Химические науки, профили: Неорганическая химия, Органическая химия, Физическая химия, Нефтехимия составлена на основании федеральных государственных образовательных стандартов по направлениям, соответствующим укрупненной группе направлений подготовки 04.00.00 Химические науки, и, охватывает базовые дисциплины подготовки специалистов и магистров по данным направлениям.

2. ЦЕЛЬ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Вступительные испытания призваны определить степень готовности поступающего к освоению основной образовательной программы аспирантуры по направлению 04.06.01 Химические науки, профили подготовки Неорганическая химия, Органическая химия, Физическая химия, Нефтехимия..

3. ФОРМА ПРОВЕДЕНИЯ И КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ

Вступительное испытание проводится в письменной форме в соответствии с установленным приемной комиссией СамГТУ расписанием.

Поступающему предлагается ответить письменно на вопросы и (или) решить задачи в соответствии с экзаменационными заданиями, которые охватывают содержание разделов и тем программы вступительных испытаний. Для подготовки ответа поступающие используют экзаменационные листы, которые впоследствии хранятся в их личном деле.

При приеме на обучение по программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре результаты каждого вступительного испытания оцениваются **по пятибалльной шкале**.

Минимальное количество баллов для каждого направления подготовки, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания, составляет **3 балла**.

Шкала оценивания:

«Отлично» – выставляется, если поступающий представил развернутые, четкие ответы на основные вопросы экзаменационного билета.

«Хорошо» – выставляется, если поступающий представил относительно развернутые, четкие ответы на основные вопросы экзаменационного билета;

«Удовлетворительно» – выставляется, если поступающий представил относительно развернутые, четкие ответы на основные вопросы экзаменационного билета. при этом некоторые ответы раскрыты не полностью;

«Неудовлетворительно» – выставляется, если при ответе поступающего основные вопросы билета не раскрыты.

4. ПЕРЕЧЕНЬ РАЗДЕЛОВ, ТЕМ И СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

РАЗДЕЛ 1. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. Основы строения вещества

Введение. Химия как раздел естествознания - наука о веществах и их превращениях. Основные понятия и законы современной химии. Закон эквивалентов. Молярные массы эквивалента простых и сложных веществ.

Квантово-механическая модель строения атома. Основные сведения о строении атома. Квантовый характер излучения и поглощения энергии. Уравнение Планка. Атомные ядра, их состав. Электронные оболочки атомов. Корпускулярно-волновые свойства микрочастиц. Соотношение Луи де Бройля.

Характеристика доведения электрона в атоме системой квантовых чисел s , p , d и f - орбитали. Принципы формирования электронной структуры атомов. Запрет Паули, правило Гунда. Электронные формулы атомов элементов.

Периодическая система и периодический закон как естественная классификация элементов по электронному строению атомов. Структура системы, Периоды, группы и подгруппы. Обзор свойств элементов в соответствии с их положением в периодической системе. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. Изменение величин радиусов атомов и ионов в периодах и группах.

Химическая связь и строение молекул. Основные виды химической связи. Современные представления о природе химической связи. Ковалентная связь. Методы описания ее: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. Механизм образования и свойства ковалентной связи: насыщенность, направленность. Понятие о гибридизации атомных орбиталей. Полярность и полярность связи. Электрический момент диполя. Ординарные и кратные связи.

Донорно-акцепторные связи. Комплексные соединения. Их структура и классификация. Комплексообразователи, лиганды, координационные числа. Поведение комплексов в растворах. Комплексные и двойные соли. Понятие о константе нестойкости.

Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь.

Ионная связь. Свойства соединений с ионной связью.

Основные положения метода молекулярных орбиталей. Связывающие, несвязывающие и разрыхляющие орбитали. Влияние характера распределения электронов по молекулярным орбиталям на порядок, энергию и длину связи. Двухатомные молекулы элементов I и II периодов.

2. Общие закономерности химических процессов

Энергетика химических процессов

Понятие о внутренней энергии и энтальпии. Экзотермические и эндотермические процессы. Термохимические уравнения. Закон Гесса и следствия из него. Термохимические расчеты. Понятие об энтропии. Энергия Гиббса как критерий возможности и направления реакции.

Химическая кинетика и равновесие.

Основные понятия химической кинетики. Факторы, влияющие на скорость химических реакций. Закон действующих масс. Понятие об энергетическом барьере, активных частицах, энергии активации. Понятие о гетерогенном и гомогенном катализе. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия. Основные факторы, определяющие направление течения реакции и состояния равновесия. Принцип ЛеШателье.

3. Теория растворов

Растворы. Общая характеристика.

Тепловые эффекты при растворении веществ. Способы выражения концентрации растворов. Электролиты и неэлектролиты. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации. Степень диссоциации, ее зависимость от концентрации. Константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда. Константы диссоциации слабых электролитов. Состояние сильных электролитов в растворе. Понятие об активности. Ионная

сила. Ионное произведение воды. рН и рОН. Гидролиз солей.

Гидролиз солей. Основные случаи гидролиза. Понятие о константе и степени гидролиза. Понятие о произведении растворимости. Условия осаждения и растворения малорастворимого электролита.

4. Электрохимические процессы

Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления. Важнейшие окислители и восстановители. Классификация реакций окисления- восстановления. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Электрохимия. Понятие об электродных потенциалах на границе металл/раствор электролита. Ряд стандартных электродных потенциалов. Формула Нернста. Гальванические элементы.

Электролиз. Последовательность анодных и катодных процессов. Электролиз с растворимым и нерастворимым анодами. Законы электролиза. Применение электролиза в химической технологии.

Электрохимическая коррозия металлов. Классификация и механизм коррозионных процессов. Способы защиты металлов от коррозии: металлические и неметаллические покрытия, протекторная и катодная защита, применение ингибиторов.

5. Неорганическая химия. Обзор свойств элементов и их соединений

Свойства s-элементов.

Общие закономерности изменения структуры атомов s - элементов и влияние ее на физико-химические свойства. Щелочные металлы. Нахождение в природе, получение и применение. Общность химических свойств, взаимодействие с элементарными окислителями. Отношение к кислотам, воде.

Методы получения соды. Бериллий, магний. Щелочноземельные металлы. Общий обзор свойств соединений. Понятие о жесткости воды. Способы устранения солей жесткости и методы определения жесткости.

Свойства p-элементов.

Элементы подгруппы бора. Общая характеристика физических и химических свойств. Бороводороды. Борные кислоты и их соли. Алюминий. Отношение к элементарным окислителям, к воде, щелочам и кислотам. Соединения галлия и таллия.

Углерод. Валентные состояния атома углерода. Кислородные соединения углерода. Угольная кислота и ее соли. Соединения углерода с галогенами, азотом, серой. Дициан. Синильная кислота.

Цианиды и тиоцианиды. Кремний. Отношение к элементарным окислителям. Оксид кремния. Кремниевые кислоты и их соли. Краткая характеристика соединений элементов подгруппы германия. Станнаты и станниты, плюмбаты и плюмбиуы. Применение соединений германия, олова и свинца.

Элементы подгруппы азота. Общая характеристика. Азот. Соединения азота с водородом: аммиак, гидразин, гидроксил амин. Оксиды азота. Азотные кислоты и их соли, свойства и применение. Фосфор. Физические и химические свойства. Оксиды фосфора. Соединения с водородом и галогенами. Кислоты фосфора: орто- и метафосфорная, пирофосфорная, фосфористая и фосфорноватистая. Условия осаждения фосфатов из водных растворов.

Мышьяк, сурьма, висмут. Общая характеристика свойств.

Сера. Физические и химические свойства. Сероводород и сульфаты. Сульфиды. Условия образования и растворения сульфидов. Оксиды серы. Серные кислоты: сернистая, серная, олеум, пироксерная, пероксерная, тиоксерная. Политионовые кислоты. Свойства солей этих кислот и их применение.

Галогены. Общая характеристика и области применения. Водородные соединения. Кислородосодержащие кислоты хлора, брома и иода. Относительная сила кислот. Окислительно-восстановительные характеристики их солей.

Свойства d -элементов.

Общая характеристика свойств элементов подгруппы хрома. Нахождение в природе, получение и применение. Химические свойства: отношение к элементарным окислителям, кислотам, щелочам и воде. Химические свойства соединений со степенью окисления +2, +3, +6.

Их кислотно-основные характеристики и окислительно-восстановительные свойства. Хромиты, хроматы и дихроматы.

Общая характеристика свойств молибдена и вольфрама.

Подгруппа марганца. Нахождение в природе, получение и применение.

Химические свойства: отношение к кислотам, щелочам, воде и элементарным окислителям. Химические свойства соединений марганца со степенью окисления +2, +4, +6, +7. Их кислотно-основные и окислительно-восстановительные характеристики.

Марганцовые кислоты, их соли: свойства и применение.

Семейство железа. Важнейшие соединения, характеристика их свойств, области применения. Сплавы на основе железа. Химические свойства соединений железа со степенью окисления +2, +3, +6, кобальта и никеля - +2 и +3. Комплексные соединения железа (II) и железа (III). Общий обзор комплексных соединений d-элементов.

Методы описания химических связей в комплексных соединениях. Теория кристаллического поля. Изомерия комплексных соединений. Платиновые металлы. Общая характеристика. Нахождение в природе, получение и применение. Химическая активность при обычной и высокой температурах. Отношение к кислотам, щелочам, воде и элементарным окислителям. Комплексные соединения. Понятие о цис- и транс-изомерах комплексов. О трансвлиянии Черняева-Чугаева.

Свойства f-элементов.

Лантаноиды. Общая характеристика. Степень окисления. Нахождение элементов в природе. Получение металлов, их свойства, отношение к воде и водным растворам. Оксиды, гидроксиды, соли (III). Actinoids. Общая характеристика. Степени окисления. Уран, оксиды, производные уранила. Комплексные соединения f-элементов.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2009. - 743с.
2. Глинка Н.А. Общая химия. М.: «Интеграл-Пресс», 2009. - 727с.
3. Гаркушин И.К., Лисов Н.И., Лаврентьева О.В. и др. Химия для технических вузов: учебное пособие в 2-х частях. Учеб.пособ. 3-е изд., перераб. и доп. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012.
4. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшшюшк., 2004. 527 с.
5. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Т. 1, 2. М.: «Академия», 2004. 240 с.
6. Некрасов Б.Б. Основы общей химии. М.: «Лань», 2003. Т. 1, 2.

Дополнительная литература

1. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 2001. 455 с.
2. Карпетянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1993. 558 с.
3. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1994. Ч. 1, 2.
4. Драго А. Физические методы в химии. М.: Высш. шк., 2001. Т. 1, 2.
5. Гиллеспи Р., Харгитаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992. 296 с.

РАЗДЕЛ 2. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Электронная теория строения органических соединений. Классификация органических соединений и реакций, природа ковалентной связи

1. Основы электронной теории строения органических соединений. Понятие атомной и молекулярной орбитали. Квантовые числа, правило Гунда, принцип Паули. Правило октетов, формулы Льюиса. Резонансные структуры, правила их построения.
2. Типы химических связей. Ионная, ковалентная, семиполярная и водородная связи. Свойства ковалентной связи. Механизмы образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный. Формулы Льюиса. Межмолекулярные взаимодействия: диполь-дипольное, ион-дипольное, дисперсионные. Гибридизация атомных орбиталей (sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизация). Примеры. Атомно-молекулярные модели.
3. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Эффекты электронных смещений: индукционный эффект, мезомерный эффект. Примеры и ряды групп с +I, -I, +M и -M-эффектами. Эффект гиперконъюгации (сверхсопряжения). Эффект поля. Стерический (пространственный) эффект.
4. Классификация и номенклатура органических реакций (по направлению, механизму, молекулярности). По направлению. Без изменения углеродного скелета: реакции замещения, присоединения, отщепления, перегруппировки, окисления и восстановления. С изменением углеродного скелета: изомеризация, циклизация, раскрытие цикла, изменение размера цикла и длины углеродной цепи. Понятие механизма химической реакции, переходное состояние, энергия активации, интермедиат, лимитирующая стадия. Классификация реакций по механизму. Гомолитические и гетеролитические реакции (нуклеофильные и электрофильные реакции и реагенты). Понятие о промежуточных частицах: радикалы, карбокатионы, карбоанионы, катион- и анион-радикалы, карбены, нитрены. Их строение, устойчивость, реакционная способность. Понятие о перicyклических реакциях. Реакции одноэлектронного переноса.
5. Кислоты и основания. Сопряженные кислоты и сопряженные основания. Теория Бренстеда. Константы кислотности pK_a и основности pK_b . Кислотно-основные равновесия на примере спиртов, карбоновых кислот и аминов. Относительная сила OH-, NH-, SH- и CN-кислот. Теория Льюиса. Апротонные кислоты. Типы оснований в органической химии. Влияние заместителей в молекуле на кислотность и основность органических соединений. Принцип ЖМКО (принцип Пирсона).
6. Способы изображения пространственного строения молекул: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена. Конформации, конформеры, барьер вращения. Заслоненная и заторможенная конформации. Конфигурация и ее отличие от конформации. Конформации этана, бутана. Энергетическая диаграмма конформационного состояния молекул этана и бутана. Асимметрический атом углерода. Понятие хиральности. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. R,S-Номенклатура Кана-Ингольда-Прелога. Порядок старшинства заместителей у хирального центра.
7. Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы Фишера. D,L-Номенклатура. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезоформы. Эпимеры. Способы разделения рацематов. Эритро- и трео-номенклатура. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода (соединения с центральной, аксиальной и планарной хиральностью, спиральность). Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. Цис-, транс-; Z, E- и син-, анти-номенклатуры.

Насыщенные или предельные углеводороды (парафины, алканы).

1. Гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Промышленные способы получения: из природных источников, крекинг, синтез Фишера-Тропша. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление галогенпроизводных, протолиз реактивов Гриньяра, реакция Вюрца (механизм), анодный синтез Кольбе (механизм), декарбоксилирование карбоновых кислот. Физические свойства алканов.
2. Характеристика связей C-C и C-H в алканах. Химические свойства. Реакции замещения: галогенирование, нитрование, сульфохлорирование и сульфоокисление. Радикальный

механизм реакций. Понятие о цепных реакциях. Селективность радикальных реакций. Полное и неполное окисление алканов. Распад первичных, вторичных и третичных гидроперекисей. Пиролиз и крекинг алканов (механизм). Дегидрирование, дегидроциклизация и изомеризация алканов. Понятие о реакциях электрофильного замещения в ряду алканов.

Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)

1. Гомологический ряд. Изомерия и номенклатура. Способы получения олефинов: дегидрирование, пиролиз и крекинг алканов, дегидратация спиртов (механизм), дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (механизм). Правило Зайцева. Дегалогенирование виц-дигалогенпроизводных. Реакции Гофмана, Виттига, Хека, селективное восстановление алкинов.
2. Физические свойства олефинов. Природа двойной связи. Химические свойства алкенов. Реакции присоединения. Гидрирование алкенов. Правило Лебедева. Электрофильное присоединение (Ad_E). Правило Марковникова. Реакции с галогенами (механизм, стереохимия), галогеноводородами (би- и тримолекулярный механизм). Гидратация алкенов (механизм). Промышленный метод синтеза этанола. Присоединение хлорноватистой кислоты, нитрозилхлорида. Гидроборирование алкенов.
3. Радикальные реакции: присоединение галогенов, бромистого водорода по Харашу (механизмы). Гидроформилирование олефинов. Метатезис алкенов. Реакции присоединения карбенов. Окисление алкенов до оксиранов и до диолов по Вагнеру. Вакер-процесс. Озонолиз алкенов. Исчерпывающее окисление алкенов. Аллильное галогенирование и окисление. Аллильный радикал. Окислительный аммонолиз алкенов. Изомеризация алкенов. Полимеризация. Понятия полимер, олигомер, мономер, элементарное звено, степень полимеризации. Теломеризация и сополимеризация. Радикальная, катионная, анионная и координационная (механизмы) полимеризация алкенов. Стереорегулярные полимеры.

Ацетиленовые углеводороды (алкины)

1. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Природа тройной связи. Промышленные способы получения ацетилена: из карбида кальция, пиролизом и неполным окислением метана, из оксида углерода. Методы синтеза алкинов: из галогенпроизводных, алкилированием ацетилена. Физические свойства алкинов. С-Н кислотность алкинов. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов.
2. Химические свойства алкинов. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов. Реакция электрофильного присоединения галогенов и галогеноводородов. Реакция Кучерова. Реакции нуклеофильного присоединения спиртов (механизм реакции), синильной и уксусной кислот. Образование ацетиленидов, реактивы Иоцича, их применение в органическом синтезе. Реакция терминальных алкинов с кетонами, альдегидами (реакция Фаворского) и гипохлоритом натрия. Изомеризация алкинов. Карбонилирование алкинов. Окислительная димеризация терминальных алкинов в присутствии солей меди. Окисление алкинов. Типы олигомеризации и полимеризации ацетилена и его гомологов.

Углеводороды с двумя этиленовыми связями (алкадиены)

1. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Классификация диеновых углеводородов. Диены с кумулированными двойными связями. Аллен. Строение кумуленов. Способы получения. Химические свойства. Реакция присоединения к алленам: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, димеризация, изомеризация. Способы получения сопряженных диенов. Способы получения дивинила (дегидрирование бутан-бутиленовой фракции, по Лебедеву, конденсация нефтяных газов) и изопрена (из ацетона и ацетилена по Фаворскому, из изобутилена и формальдегида по Принсу).
2. Особенности строения сопряженных диенов (π, π -сопряжение, резонансные структуры, *S*-*цис*- и *S*-*транс*-конформации). Химические свойства 1,3-диенов. Каталитическое гидрирование и восстановление химическими восстановителями. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильный катион. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения, механизм, направление реакции в условиях термодинамического и кинетического контроля. Присоединение гипогалогенидов. Окисление и озонолиз. Реакция Дильса-

Альдера. Димеризация диенов. Полимеризация и сополимеризация диенов. Натуральный и синтетический каучуки.

Алициклические соединения (циклоалканы, циклоалкены)

1. Классификация алициклических углеводородов. Номенклатура. Изомерия. Способы получения циклоалканов: из природных источников, гидрированием аренов и дегидроциклизацией алканов., из диалогенпроизводных, из солей дикарбоновых кислот, реакциями [2+1]-, [2+2]- и [4+2]-циклоприсоединения, конденсацией Дикмана, ацилоиновой конденсацией.
2. Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основе теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Типы напряжения в циклоалканах. Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана. Инверсия цикла.
3. Химические свойства циклоалканов. Особенности реакций гидрирования, галогенирования и гидрогалогенирования. Гидратация циклопропанов. Реакции расширения и сужения циклов. Дезаминирование по Демьянову. Представления о природных циклических системах терпенов, стероидов, простагландинов. Каркасные соединения.

Ароматические соединения

1. Классификация аренов. Ароматичность. Строение бензола. Развитие представлений о строении бензола. Формула Кекуле. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы. Конденсированные ароматические углеводороды, нафталин, азулен и т.д.). Гетероциклические ароматические соединения. Критерии ароматичности: энергетический, магнитный, структурный.
2. Одноядерные ароматические углеводороды. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения аренов: из каменноугольной смолы, нефти. Ароматизация нефти, дегидроциклизация алканов. Лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига, алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов, протолиз арилмагнийгалогенидов, из циклоалканов и алкинов. Физические свойства аренов.
3. Химические свойства аренов. Реакции электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций, понятие о π - и σ -комплексах. Энергетическая диаграмма. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Факторы парциальных скоростей. Согласованная и несогласованная ориентация заместителей в ароматическом кольце. Галогенирование. Механизм реакции галогенирования аренов. Сульфирование. Механизм реакции. Обратимость реакции сульфирования. Нитрование. Механизм реакции нитрования. Получение полинитросоединений. Понятие об ипсо-замещении.
4. Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Механизм реакции. Побочные процессы: изомеризация алкилирующего агента и конечных продуктов. Ацилирование аренов по Фриделю Крафтсу. Механизм реакции. Формилирование по Гаттерману-Коху, Губену-Гешу и другие родственные реакции. Реакции нуклеофильного и радикального замещения в бензольном кольце. Каталитическое гидрирование, восстановление аренов по Бёрчу, фотохлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген, нитрогруппу. Окисление бензола. Окисление алкилбензолов до карбоновых кислот. Окислительный аммонолиз толуола.
5. Полициклические ароматические углеводороды с изолированными ядрами. Дифенил, способы получения, строение. Атропоизомерия в ряду дифенила. Реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей. Дифенил- и трифенилметан, их получение и свойства. Кислотные свойства трифенилметана, факторы, определяющие стабильность трифенилметильного катиона, аниона и радикала. Стильбен. ДДТ.
6. Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Нафталин. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: восстановление, окисление. Реакции электрофильного

замещения. Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере нафталина. Антрацен и фенантрен: получение, химические свойства.

Производные углеводов

Галогенпроизводные углеводов

1. Классификация галогенпроизводных. Галогеналканы. Изомерия. Номенклатура. Способы получения из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого. Получение полигалогеналканов. Характеристика связей углерод-галоген. Физические свойства. Химические свойства. Взаимодействие с металлами. Восстановление. Реакции нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах (получение спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.).
2. Механизмы S_N1 , S_N2 реакций нуклеофильного замещения с участием галогеналканов. Энергетический профиль реакций. Реакции S_N2 типа. Кинетика, стереохимия. Понятие о нуклеофильности. Реакции S_N1 типа. Кинетика, стереохимия. Реакции элиминирования. Направление элиминирования. Правило Зайцева. Влияние различных факторов на конкуренцию процессов $E2$ и S_N2 , $E1$ и S_N1 . Реакции 1,1-элиминирования. Генерирование карбенов.
3. Галогенпроизводные непредельных углеводов (галогеналкены). Винилгалогениды. Инертность винилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения. Аллилгалогениды. Аллильный карбокатион. Повышенная реакционная способность аллилгалогенидов. Арилгалогениды. Общие представления о механизме нуклеофильного замещения. Реакции кросс-сочетания. Реакция Ульмана. Жирноароматические галогенпроизводные. Бензилгалогениды, особенности химического поведения.

Одно- и многоатомные спирты и фенолы. Простые эфиры.

Тиоспирты и тиоэфиры

1. Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд спиртов. Номенклатура. Способы получения: гидролиз галогеналканов и эфиров, гидратация и гидроборирование алкенов, восстановление карбонильных соединений и сложных эфиров, реакции Гриньяра, дезаминирование первичных аминов. Физические свойства спиртов. Спирты, как слабые ОН-кислоты. Реакции алколюлятов. Спирты, как основания Льюиса.
2. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы: взаимодействие спиртов с галогенводородами, галогенидами фосфора, хлористым тиоилом. Механизмы S_N1 , S_N2 . Образование сложных эфиров минеральных и карбоновых кислот. Межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация спиртов. Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Дегидрирование спиртов. Ненасыщенные спирты. Винильный спирт и его производные. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические свойства. Пропаргиловый спирт. Жирноароматические спирты. Бензиловый спирт. Методы синтеза и химические свойства.
3. Многоатомные спирты. Классификация, изомерия, номенклатура. Получение из эпокси соединений, окислением алкенов, гидролизом вицинальных дигалогенпроизводных, восстановительной димеризацией кетонов. Химические свойства: обнаружение, образование простых и сложных эфиров. Реакции окисления, дегидратации и замещения гидроксильных групп. Пинаколиновая перегруппировка. Глицерин. Способы получения. Химические свойства: образование сложных эфиров, дегидратация и окисление. Применение глицерина и его производных. Пентаэритрит.
4. Фенолы. Классификация. Способы получения: из арилгалогенидов, из сульфокислот, гидролизом солей арендиазония, окислением изопропилбензола. Кислотность фенолов. Фенолят-анион. Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей в бензольном кольце на кислотность фенолов. Реакции по гидроксильной группе (образование простых и сложных эфиров). Особенности реакции электрофильного замещения в феноле и фенолят-анионе. Карбоксилирование по Кольбе-Шмидту. Гидрирование и окисление фенолов. Фенолформальдегидные смолы. Двухатомные фенолы. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Трехатомные фенолы. Флюороглюцин. Пирогаллол. Оксигидрохинон.

5. Простые эфиры.-Номенклатура, изомерия. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Краун-эфиры. Органические окиси. Оксираны. Способы получения. Раскрытие оксиранового цикла под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Гидропероксиды. Способы получения и применение. Органические перекиси.
6. Тиоспирты (меркаптаны). Номенклатура. Способы получения из галогеналканов, из спиртов, сульфокислот. Химические свойства. Кислотность. Образование меркаптидов. Восстановление. Окисление до сульфидов, дисульфидов и сульфокислот. Получение тиоэфиров. Тиоэфиры (сульфиды). Номенклатура. Способы получения. Иприт. Химические свойства: восстановление, реакция с галогенами, образование сульфониевых солей, окисление до сульфоксидов и сульфонов. Диметилсульфоксид. Сульфолан.

Альдегиды и кетоны

1. Альдегиды и кетоны жирного ряда. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: окисление и дегидрирование спиртов, гидролиз дигалогенпроизводных, из солей карбоновых кислот, окисление алкенов, из алкинов, из металлорганических соединений, окислительным расщеплением гликолей, реакция Роземунда. Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс), высших альдегидов (гидроформилирование), ацетона и циклогексанона.
2. Строение карбонильной группы. Центры реакционной способности альдегидов и кетонов. Влияние строения радикала на карбонильную активность. Окисление альдегидов и кетонов, реакция Байера-Виллигера. Восстановление: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов. Диспропорционирование (реакции Канницаро и Тищенко).
3. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Кислотный и основной катализ. Реакции присоединения кислород- (вода, спирты, карбоновых кислот), серу- (меркаптаны, бисульфит натрия), галогенсодержащих нуклеофилов (галогениды фосфора). Реакции альдегидов и кетонов с аммиаком. Восстановительное аминирование. Реакции присоединения – отщепления аминов, гидроксилamina, гидразина и его производных. Присоединение синильной кислоты и реактивов Гриньяра.
4. Енолизация альдегидов и кетонов. Кето-енольная таутомерия. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов в кислотной и щелочной среде, механизм. Окись мезитила, форон. Примеры смешанной конденсации. Конденсации формальдегида по Бутлерову и ацетона до мезитилена. Уротропин. Тримеризация и полимеризация альдегидов. Галогенирование альдегидов и кетонов: хлораль-гидрат, галоформная реакция.
5. Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, дегидратация глицерина, гидратация винилацетилена, окисление алкенов и аллиловых спиртов. Сопряжение связей C=C и C=O. Химические свойства. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения водорода, галогеноводородов. Хиноны. Получение о- и п-бензохинонов. Свойства: хлорирование, хлоранил. присоединение хлористого водорода, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и непредельных кетонов. Восстановление хинонов. Диальдегиды и дикетоны. Глиоксаль, получение и особые реакции. Диацетил. Синтез из метилэтилкетона. Диметилглиоксим. Ацетилацетон. Ацетонилацетон.
6. Ароматические альдегиды и кетоны. Способы получения: окисление углеводов, спиртов, и бензилхлорида, гидролиз дигалогенпроизводных, из арилмагнийгалогенидов, реакции Роземунда, Гаттермана-Коха, Фриделя-Крафтса. Влияние заместителей в ароматическом кольце на реакционную способность карбонильной группы. Особые свойства ароматических альдегидов. Галогенирование. Образование оснований Шиффа. Конденсация Кляйзена. Реакция Канницаро. Реакция Перкина. Бензоиновая конденсация. Особые свойства ароматических кетонов. Окисление. Восстановительная димеризация, реакции конденсации. Син-, анти-изомерия оксимов. Перегруппировка Бекмана. Капролактамы.

Карбоновые кислоты

1. Предельные одноосновные карбоновые кислоты. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: окисление первичных спиртов и альдегидов, гидролиз нитрилов и сложных эфиров; синтез на основе металлоорганических соединений; окисление высших парафинов, оксосинтез. Получение муравьиной и уксусной кислот. Строение карбоксильной группы. Физические свойства. Ассоциация и диссоциация. Константа кислотности. Строение карбоксилат-аниона. Влияние заместителей на константу кислотности.
2. Реакции карбоксильной группы: синтез солей, сложных эфиров, ангидридов кислот, галогенангидридов, амидов. Галогенирование и окисление карбоновых кислот. Высшие жирные карбоновые кислоты. Ряд реакционной способности производных карбоновых кислот. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида, из кетена. Свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами: вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, гидроксилламин. Восстановление до альдегидов по Розенмунду и комплексными гидридами металлов. Фосген.
3. Ангидриды. Методы получения: из кетена, дегидратация кислот, ацилирование солей карбоновых кислот хлорангидридами. Реакции ангидридов кислот с нуклеофилами. Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), алкилирование карбоксилат-анионов. Реакции сложных эфиров: гидролиз, аммонолиз, переэтерификация; взаимодействие с магнийорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов комплексными гидридами металлов; сложноэфирная конденсация Кляйзена. Ортоэфиры и карбонаты.
4. Амиды. Классификация. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, гидролиз нитрилов. Свойства: гидролиз, дегидратация, дезаминирование (реакция Буво). восстановление до аминов. Галогенирование, перегруппировка Гофмана. Карбамид. Нитрилы. Методы получения: дегидратация амидов, алкилирование цианид-иона, окислительный аммонолиз. Свойства: гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов. Кетены. Способы получения из ацетона, уксусной кислоты, из галогенангидридов α -галогенкислот. Строение. Реакции присоединения. Дикетен.
5. α,β -Ненасыщенные карбоновые кислоты. Методы синтеза. Сопряжение карбоксильной группы с двойной связью. Реакции присоединения, направление реакции присоединения. Акриловая и метакриловая кислоты. Способы получения, свойства и применение. Полиметилметакрилат. Высшие непредельные карбоновые кислоты. Применение. Двухосновные ненасыщенные кислоты – малеиновая, фумаровая, способы получения, физические и химические свойства. Взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот. Различия в химических свойствах. Малеиновый ангидрид, получение, применение.
6. Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Гомологический ряд. Номенклатура. Методы синтеза: окислением гликолей и омылением динитрилов. Кислотные свойства. Отношение к нагреванию. Щавелевая кислота. Малоновая кислота: получение, синтезы с малоновым эфиром. Янтарная кислота, ее ангидрид, имид, N-бромсукцинимид. Адипиновая кислота, ее получение.
7. Галогензамещенные кислоты. Классификация. Номенклатура. Способы получения: галогенирование карбоновых кислот, непредельных и гидроксизамещенных карбоновых кислот. Химические свойства. Кислотность галогензамещенных кислот. Зависимость химических свойств от взаимного расположения галогена и карбоксильной группы. Реакции по карбоксильной группе. Нуклеофильное замещение галогена. Гидроксикислоты. Понятия основности и атомности гидроксикислот. Классификация. Способы получения α - и β -гидроксикислот: окислением гликолей и альдолей, омылением оксинитрилов, из других карбоновых кислот. Реакции по карбоксильной и гидроксильной группам. Отношение α -, β - и γ -гидроксикислот к нагреванию. Лактоны. Расщепление α -гидроксикислот при нагревании с кислотами. Молочная, винная, яблочная, лимонная кислоты. Применение гидроксикислот.
8. Альдегидо- и кетокислоты. Классификация, номенклатура, способы получения. Особые химические свойства: декарбоксилирование, декарбонилирование, окисление.

Пировиноградная кислота. Ацетоуксусный эфир, способы получения, свойства. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира.

9. Ароматические монокарбоновые кислоты. Особые способы получения одноосновных ароматических кислот. Физические свойства. Влияние бензольного кольца, заместителей и пространственных факторов на кислотность. Химические свойства. *Орто*-эффект. Перекись бензоила. Ненасыщенные карбоновые кислоты. Реакция Перкина. Оксibenзойные кислоты. Способы получения (карбоксилированием фенолятов по Кольбе-Шмидту), химические свойства. Салициловая кислота. Применение гидроксибензойных кислот и их производных. Галловая кислота. Двухосновные ароматические кислоты. Фталевая, изофталевая, терефталевая. Промышленные методы получения. Фталевый ангидрид, фталимид.

Нитросоединения

1. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: нитрование алканов и нуклеофильное замещение галогена в галогеналканах (амбидентный характер нитрит-аниона), окисление аминов. Строение нитрогруппы. Физические свойства. Химические свойства. Кислотность и таутомерия первичных и вторичных нитросоединений. Нитроновые эфиры. Реакции нитроалканов с концентрированными и разбавленными кислотами, со щелочами, с азотистой кислотой, галогенами, конденсации с карбонильными соединениями. Восстановление нитросоединений. Применение нитросоединений в промышленности.
2. Ароматические нитросоединения. Способы получения: нитрование бензола и его гомологов. Физические свойства. Отличие свойств ароматических нитросоединений от нитросоединений жирного ряда. Восстановление нитроаренов в кислой, нейтральной и щелочной средах. Промежуточные продукты восстановления ароматической нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Влияние нитрогруппы на реакционную способность бензольного кольца и других заместителей в бензольном кольце. Нитробензол. Нитротолуолы. Применение ароматических нитросоединений.

Амины

1. Классификация, изомерия, номенклатура аминов. Способы получения: алкилирование аммиака галогеналканами и спиртами, гидролиз амидов, восстановление азотсодержащих соединений (нитроалканов, оксимов, нитрилов, амидов, органических азидов). Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Физические свойства. Химические свойства. Основность. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных алифатических аминов. Реакции аминов с минеральными кислотами. Алкилирование аминов галогеналканами. Ацилирование галогенангидридами и ангидридами кислот. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных алифатических с азотистой кислотой. Галогенирование аминов. Диамины, свойства и использование в реакциях поликонденсации.
2. Ароматические амины. Номенклатура. Изомерия. Способы получения: из нитросоединений, из галогенбензолов, алкилированием и арилированием анилина, восстановление оснований Шиффа. Физические и химические свойства. Влияние на основность аминов бензольного кольца и заместителей в ароматическом ядре. Реакции алкилирования и ацилирования. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных ароматических аминов с азотистой кислотой. Взаимодействие с альдегидами (основания Шиффа). Окисление ароматических аминов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре, защита аминогруппы. Диамины ароматического ряда, получение и применение. Аминофенолы.

Диазо- и азосоединения. Азокрасители

1. Классификация. Общие представления об алифатических диазо- и азосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир, диазокарбонильные соединения. Способы получения и свойства. Азо-бис-изобутиронитрил. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа

нитрозирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

2. Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на галоген, цианогруппу, нитрогруппу, гидроксильную группу и водород. S_N1 -Механизм ароматического нуклеофильного замещения в реакциях катиона арендиазония. Механизм реакции Зандмейера. Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, реакции с С-Н кислотами азосочетание. Изомерия азосоединений. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Правила азосочетания. Понятие об азокрасителях. Ауксохромные и хромофорные группы.

Гетероциклические соединения

1. Классификация гетероциклов, номенклатура. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, пиррол, тиофен. Общие способы получения: из 1,4-дикарбонильных соединений, по Ю.К. Юрьеву (взаимные превращения гетероциклов). Особые способы получения фурана, пиррола, тиофена. Строение. Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Реакции присоединения. Отношение к действию окислителей и кислот. Реакции, характеризующие фуран как диен. Пролин. Поливинилпирролидон. Порфирины.
2. Индол. Способы получения. Строение и химические свойства индола как аналога пиррола. Реакции электрофильного замещения: нитрование, формилирование, галогенирование, азосочетание. Реакции с металлоорганическими соединениями и восстановителями. Реакции по NH-группе (алкилирование, ацилирование). Понятие об индигоидных красителях и кубовом крашении. Гетероауксин. Триптофан.
3. Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин, хинолин. Синтез пиридина. Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу. Ароматичность пиридина. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. Реакции электрофильного замещения в пиридине и хинолине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Окиси пиридина и хинолина. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с гидроксидом калия, амидом натрия (Чичибабин). Никотин. Хинин.

Биоорганическая химия

1. Классификация и номенклатура аминокислот. Природные аминокислоты. Заменяемые и незаменимые аминокислоты. Важнейшие физические и химические свойства. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот. Изоэлектрическая точка. Синтезы α -аминокислот. Свойства аминокислот: по аминокруппе, карбоксилу, отношение к нагреванию. Номенклатура и классификация пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминокруппы и активация карбоксильной группы. Первичная, вторичная и третичная структура белков.
2. Классификация углеводов. Моносахариды. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Циклические полуацетали альдогексоз, глюкопиранозы и глюкофуранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Хеуорса для аномерных моносахаридов. Таутомерия циклических и открытых форм в растворах моносахаридов, мутаротация глюкозы. Реакции моносахаридов. Получение гликозидов. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз до альдоновых и сахарных кислот. Восстановление и дегидратация моносахаридов. Образование озаонов при взаимодействии с фенилгидразином. Перегруппировка Лобри де Брюина – Ван Экенштейна. Дезоксирибоза.
3. Дисахариды (биозы): трегалоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды, гликоген, целлюлоза и крахмал. Строение. Физические и химические свойства. Химическая модификация целлюлозы.
4. Нуклеиновые основания, нуклеозиды и нуклеотиды. Методы создания гликозидной связи. Первичная структура ДНК и РНК. Нуклеотидный состав ДНК и РНК. Вторичная структура ДНК. Биологическая функция ДНК. Виды РНК и ее роль в синтезе белка.

Химия металлоорганических соединений

1. Особенности связи углерод–металл; зависимость ее природы и реакционной способности от положения металла в Периодической системе. Магний- и литийорганические соединения; способы их получения и реакции с соединениями, содержащими активный атом водорода: спиртами, аминами, тиолами, алкинами, кислотами. Синтез элементарных соединений.
2. Реакции магний- и литийорганических соединений как нуклеофилов: взаимодействие с галогенуглеводородами, оксиранами. Реакции присоединения к карбонильным соединениям. Механизм присоединения реактивов Гриньяра к альдегидам и кетонам, возможные побочные реакции. Реакции литий- и магнийорганических соединений с производными карбоновых кислот: сложными эфирами, нитрилами, амидами, ангидридами и галогенангидридами.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Травень В.Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3 т. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2016. (Т.1. – 368 с., Т.2. – 517 с., Т.3 – 388 с.)
2. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011-2015. (Ч.1. - 2014. - 567 с.; Ч.2. - 2014. - 623 с.; Ч.3. - 2015. - 544 с.; Ч.4. - 2011. - 726 с.)
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник для вузов. – М.: Лань, 2011. – 848 с.

Дополнительная литература

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов. – М.: Альянс, 2012. – 624 с.
2. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. / Пер. с англ. В.М. Демьянович. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 465 с.
3. Боровлев И.В. Органическая химия: термины и основные реакции. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2010. – 359 с.
4. Хельвинкель Д. Систематическая номенклатура органических соединений / пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 232 с.

РАЗДЕЛ 3. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

3.1. Химическая термодинамика

Предмет и метод термодинамики. Термодинамическая система, переменные и процессы, их классификация. Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Критическая точка и критические параметры.

Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия как функции состояния. Характеристические функции, их определение и свойства. Изохора, изотерма, изобара и адиабата. Цикл Карно.

Понятие теплоемкости, виды теплоемкости. Зависимость теплоемкости от температуры.

Термохимия. Теплоты химических реакций. Закон Гесса. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Цикл Борна-Габер. Зависимость теплот реакций от температуры. Уравнение Кирхгоффа в дифференциальной и интегральной формах.

Второй закон термодинамики. Понятие энтропии. Абсолютная температура и термодинамическая шкала температур. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики. Постулат Планка и область его применимости. Свойства тел вблизи абсолютного нуля. Абсолютные значения энтропии. Статистическое определение энтропии.

Фундаментальное уравнение Гиббса. Энергии Гельмгольца и Гиббса как функции состояния и характеристические функции. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

3.2. Основы статистической термодинамики

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

Статистические средние значения микроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Каноническая функция распределения Гиббса. Формула Больцмана для энтропии.

3.3. Химическое равновесие

Химический потенциал, его физический смысл. Связь между химическим потенциалом и константой равновесия. Уравнение изотермы и направление химической реакции. Зависимость константы равновесия от температуры.

Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды и серы.

Фазовые переходы 1-го и 2-го рода. Энантиотропия и монотропия. Двухкомпонентные системы. Диаграмма с простой эвтектикой. Правило рычага. Системы с конгруэнтным и инконгруэнтным плавлением.

Физико-химический анализ. Принципы непрерывности и соответствия. учение Курнакова о сингулярных точках. Твердые растворы внедрения и замещения. Твердые растворы компонентов, которые неограниченно и ограниченно растворимы. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом.

3.4. Термодинамика растворов

Идеальные и неидеальные растворы. Парциальные мольные величины. Количественная связь термодинамических потенциалов раствора с его составом. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Давление насыщенного пара растворов. Закон Рауля. Реальные растворы, отклонения от закона Рауля. Метод активности. Равновесие пар-жидкость в системах с неограниченной взаимной растворимостью жидкостей.

Первый закон Коновалова. Разделение растворов путем перегонки. Фракционная перегонка. Перегонка с водяным паром. Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова.

Типы диаграмм. Системы из 2-х ограниченно растворимых жидкостей (частично смешанные жидкости). Давление пара частично смешивающихся жидкостей. Первый случай.

Давление пара частично смешивающихся жидкостей. Коэффициент распределения. Экстракция из растворов. Растворимость газов в жидкостях.

Эбуллиоскопия и криоскопия. Образование твердых растворов. Осмотическое давление растворов.

3.5. Химическая кинетика

Основные понятия химической кинетики. Скорость химической реакции. Порядок и молекулярность реакции. Реакции 0-го, 1-го, 2-го, 3-го порядка. Методы определения порядка химической реакции.

Обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса, его формы. Связь между энергией активации и тепловым эффектом реакции. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

Основные положения теории активных соударений и теории активированного комплекса.

Кинетика реакций в растворах. «Клеточный эффект». Уравнение Бренстеда-Бьеррума.

Кинетика гетерогенных процессов. 1-й и 2-й законы Фика.

3.6. Фотохимия и электрохимия

Цепные реакции. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Кинетика цепных реакций.

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

Электропроводность растворов электролитов. Проводники I и II рода. Растворы электролитов и электропроводность. Энергии кристаллической решетки и сольватации ионов. Основные положения теории Аррениуса (степень диссоциации, константа диссоциации, изотонический коэффициент).

Активность. Сильные и слабые электролиты. Ионная сила.

Электростатическая теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля. Теоретический расчет коэффициента активности. Причины ограниченной применимости предельного закона Дебая. Ионная ассоциация в растворах электролитов. Влияние концентрации на электропроводность. Подвижность ионов. Закон Кольрауша.

Равновесные свойства межфазных заряженных границ. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Обратимые и необратимые гальванические элементы. Электродвижущая сила: I и II законы Вольта.

Уравнение Нернста. Типы электродов и гальванических цепей. Диффузионный потенциал.

3.7. Катализ

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

Время жизни и регенерация катализаторов. Яды и активаторы. Модифицирование катализаторов. Компенсационный эффект.

Кислотно-основной катализ. 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. Уравнение Михаэлиса-Ментен.

Гетерогенный катализ. Теория активных ансамблей.

Список рекомендуемой литературы

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е. Основы физической химии. Теория. В 2 ч.: учебное пособие. 4-е изд. - "Лаборатория знаний" - 2015. - 589 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник. - 6-е изд., стер. - М.: Высш. шк., 2006. - 527 с.
3. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия: в 3 ч.: Пер. с англ. М.: Мир, 2007. - Ч.1: Равновесная термодинамика. - 494 с.
4. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: Пер. с англ. М.: Мир, 2002. - 461 с.

РАЗДЕЛ 4. НЕФТЕХИМИЯ

Химический состав и свойства нефти

Происхождение нефти

Генезис и химическая эволюция нефтей. Органическая теория происхождения нефти. Нефтематеринское вещество и его преобразование в нефть. Биодegradация нефти в природных условиях. Процесс нефтеобразования и химический состав нефти. Биомаркеры. Влияние температуры и природных катализаторов на нефтематеринское вещество. Минеральная теория происхождения нефти.

Свойства, состав и классификация нефтей

Физико-химические свойства нефтей. Химический состав нефти. Фракционный состав нефтей. Направления переработки фракций. Элементный, индивидуальный и структурно-групповой состав нефти. Классификация нефтей: товарная, химическая, технологическая.

Методы исследования нефтей

Физические и физико-химические методы исследования нефтей. Методы разделения и концентрирования компонентов: ректификация, хроматография, термическая диффузия. Оптическая спектроскопия в анализе углеводородных и гетероатомных компонентов. Молекулярная масс- и хромато-масс-спектроскопия в анализе углеводородных и гетероатомных компонентов. Ядерный магнитный и парамагнитный резонанс в анализе углеводородных и гетероатомных компонентов.

Углеводородные компоненты нефтей

Алканы нефти. Распределение в нефтяных фракциях. Физические и химические свойства парафинов нормального и разветвленного строения. Газообразные парафины. Природный газ. Жидкие и твердые парафины. Парафин и церезин. Изопренаны нефти.

Циклоалканы нефти. Распределение в нефтяных фракциях. Углеводороды ряда циклогексана и циклопентана. Их содержание в нефтях. Важнейшие реакции. Синтез модельных углеводородов. Бициклические углеводороды нефти. Конденсированные и мостиковые би- и полициклические углеводороды. Адамantan и его гомологи. Тритерпаны, стераны и гопаны.

Арены нефти. Распределение в нефтяных фракциях. Типы ароматических углеводородов нефти и их определение в нефтях.

Гетероатомные компоненты нефтей

Сернистые соединения нефти. Распределение в нефтяных фракциях. Характеристика сернистых соединений и их определение в нефтях. Перспективы их практического использования.

Азотистые соединения нефти. Распределение в нефтяных фракциях. Основные типы, их характеристики и определение в нефтях.

Кислородные соединения нефти. Распределение в нефтяных фракциях. Нефтяные кислоты. Характеристика и содержание в нефти.

Смолистые и асфальтовые компоненты нефти. Распределение в нефтяных фракциях. Разделение и характеристика.

Металлсодержащие соединения нефти. Порфирины. Микроэлементы.

Нефтеперерабатывающая и газоперерабатывающая промышленность как источник основных видов нефтехимического сырья, жидких топлив и масел

Нефть и газ как источники сырья для промышленного органического и нефтехимического синтеза

Углеводородные газы: природный, попутный нефтяной, технологический. Состав и химические свойства. Направления переработки.

Прямогонный бензин. Состав и химические свойства. Направления переработки.

Прямогонные керосиновые фракции. Состав и химические свойства. Направления переработки.

Прямогонные дизельные фракции. Состав и химические свойства. Направления переработки.

Вакуумный газойль. Состав и химические свойства. Направления переработки.

Гудрон, нефтяные остатки. Состав и химические свойства. Направления переработки.

Промышленные процессы первичной переработки нефти и газа

Электрообессоливание и первичная перегонка нефти. Характеристика типичных нефтей, технология переработки и основные продукты. Типовые схемы нефтеперерабатывающих заводов. Переработка природного газа и газовых конденсатов. Переработка попутного газа.

Промышленные процессы вторичной переработки нефти и газа

Термический крекинг. Термодинамика и кинетика распада углеводородов различных рядов и молекулярной массы. Свободнорадикальный механизм термического крекинга углеводородов. Получение светлых нефтепродуктов термическим разложением остаточных фракций, улучшение качества котельного топлива, получение термогазойля и нефтяного кокса.

Пиролиз. Термодинамика и кинетика распада углеводородов различных рядов и молекулярной массы. Пиролиз нефтяных фракций и газового сырья для производства низших олефинов и ароматических углеводородов. Переработка газообразных и жидких продуктов пиролиза. Пиролиз метана и других углеводородов для получения ацетилена. Регенеративный, гомогенный и окислительный пиролиз. Электрокрекинг. Состав газов пиролиза и их разделение.

Каталитический крекинг. Сырье и его подготовка. Продукты крекинга. Катализаторы крекинга, строение алюмосиликатов и природа их каталитической активности. Роль протонной и апротонной кислотности. Цеолиты. Механизм протекающих реакций. Изменение свойств и регенерация катализаторов в процессе крекинга. Промышленные установки каталитического крекинга и основные технологические параметры.

Каталитический риформинг. Сырье и его подготовка. Продукты риформинга. Получение высокооктановых компонентов бензина и ароматических углеводородов. Катализаторы риформинга, основные реакции и механизм каталитического превращения нафтенных, парафиновых и ароматических углеводородов. Изменение свойств и регенерация катализаторов в процессе риформинга. Промышленные установки каталитического риформинга и основные технологические параметры.

Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. Основное назначение, катализаторы, химические основы и механизм гидрогенизационных процессов. Гидроочистка моторных топлив, смазочных масел, парафинов, вакуумных дистиллятов и вторичных газойлей.

Реакторы и технология процессов гидроочистки.

Гидрообессеривание нефтяных остатков. Назначение, катализаторы, химические основы и механизм процесса.

Гидрокрекинг бензиновых фракций с получением моторных топлив, сжиженных газов и изопарафиновых углеводородов. Назначение, катализаторы, химические основы и механизм процесса.

Гидрогенизационные процессы в производстве смазочных масел. Назначение, катализаторы, химические основы и механизм процесса.

Гидродеалкилирование и другие гидрогенизационные процессы в производстве ароматических углеводородов. Назначение, катализаторы, химические основы и механизм процесса.

Производство парафинов. Производство жидких парафинов депарафинизацией дизельных фракций. Депарафинизация масляных фракций для получения твердых парафинов.

Производство оксида углерода и синтез-газа. Каталитическая конверсия метана и других углеводородов. Научные основы процесса и технологические параметры. Окислительная конверсия. Высокотемпературная окислительная конверсия углеводородов в отсутствие катализаторов. Очистка синтез-газа, получение концентрированного оксида углерода и водорода.

Нефтяные топлива. Общая характеристика основных видов топлива (автомобильное, дизельное, авиационное, реактивное, котельное и др.). Поведение и превращения углеводородов при сгорании в двигателях. Антидетонаторы и механизм их действия. Октановое

число. Цетановое число.

Нефтяные масла. Смазочные масла и их основные характеристики. Синтетические присадки к смазочным маслам (антиокислители, депрессоры, моющие, вязкостные, противоизносные и др.), механизм их действия. Комплексные присадки. Технические масла.

Основные промышленные процессы нефтехимического синтеза

Процессы галогенирования

Научные основы процессов галогенирования парафинов, олефинов, ацетилен, ароматических и алкилароматических углеводородов. Заместительное и присоединительное хлорирование. Галогенирующие агенты, катализаторы и инициаторы, условия галогенирования. Термическое, фотохимическое и окислительное галогенирование и механизм этих реакций. Гидрохлорирование олефинов и ацетилен. Получение хлорметанов, хлорэтанов, аллилхлорида, хлорбутенов, хлорпарафинов, винилхлорида, хлор- и полихлорбензолов.

Процессы гидратации

Гидратация олефинов. Термодинамика, катализаторы и механизмы реакций гидратации. Гидратация ацетилен. Термодинамика, катализаторы и механизмы реакций гидратации. Синтез этанола, изопропанола, втор- и трет-бутанолов, ацетальдегида.

Процессы алкилирования

Алкилирование олефинами ароматических углеводородов. Катализаторы, механизм и кинетика реакции. Получение этил-, диэтил- и изопропилбензолов. Алкилирование бензола высшими олефинами. Алкилароматические пластификаторы, смазочные масла, присадки и сырье для поверхностно-активных веществ.

Алкилирование фенолов, производство стабилизаторов полимеров и масел. Алкилирование парафинов, катализаторы и механизм реакции. Синтез высокооктановых моторных топлив. О-алкилирование олефинами и ацетиленом. Синтез МТБЭ, винилацетата и виниловых эфиров спиртов. Винилирование ацетиленом. Синтезы винилацетилен, акрилонитрила и винилпирролидона.

Реакции олефинов с изменением молекулярной массы

Димеризация и олигомеризация олефинов. Катализаторы димеризации и олигомеризации олефинов. Аллюминийорганические соединения и синтезы на их основе. Производство линейных α -олефинов. Синтез линейных первичных спиртов.

Метатезис (диспропорционирование) олефинов. Гомогенные и гетерогенные катализаторы. Механизм. Влияние положения кратной связи. Практическое использование и перспективы.

Процессы окисления и эпоксирирования

Окислительные агенты (молекулярный кислород, азотная кислота, пероксидные соединения).

Радикально-цепное окисление парафиновых и алкилароматических углеводородов. Кинетика и катализ реакции. Получение гидропероксидов трет-бутилбензола, этилбензола и изопропилбензола.

Получение спиртов и кислот окислением парафинов. Окисление нафтен в спирты и кетоны. Окисление метилбензолов в ароматические кислоты.

Гетерогенно-каталитическое окисление углеводородов и их производных. Окисление ароматических и других углеводородов с образованием внутренних ангидридов ди- и тетракарбоновых кислот.

Окислительный аммонолиз олефинов и других углеводородов с образованием нитрилов. Окисление олефинов с сохранением двойной связи. Получение акролеина.

Окисление этилена до оксида этилена. Катализаторы окисления, механизм и кинетика реакций.

Эпоксицирование олефинов пероксидами, пероксидом водорода и гидропероксидами. Получение оксида пропилена. Синтез ацетальдегида и винилацетата из этилена.

Процессы дегидрирования и гидрирования

Термодинамика реакций дегидрирования и гидрирования. Катализаторы, механизм и кинетика реакций дегидрирования и гидрирования. Каталитическое и термическое дегидрирование. Дегидрирование алкилароматических соединений. Получение стирола, α -метилстирола, дивинилбензола. Дегидрирование парафинов и олефинов. Получение бутадиена и изопрена. Окислительное дегидрирование олефинов. Гидрирование ароматических углеводородов. Получение циклогексана.

Синтезы на основе оксида углерода

Синтез углеводородов из CO и водорода. Катализ, условия и механизм реакции. Синтез спиртов из CO и водорода. Получение метанола. Синтез альдегидов и спиртов C₃-C₉ из олефинов, CO и водорода (оксосинтез). Синтез карбоновых кислот на основе реакции карбонилирования олефинов, ацетилен и спиртов. Перспективы синтезов с использованием оксида и диоксида углерода.

Процессы сульфирования, сульфатирования, сульфоокисления и сульфохлорирования, нитрования

Сульфлирующие агенты и условия их применения. Механизм реакций. Получение алкилсульфонатов, олефинсульфонатов, алкил-бензолсульфонатов, алкилсульфатов. Их значение в синтезе поверхностно-активных веществ. Области применения ПАВ, включая нефтедобычу. Нитрующие агенты и условия их применения. Механизм реакций. Нитрование парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов. Области применения продуктов нитрования.

Список рекомендуемой литературы

1. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке [Текст] / И. А. Александров. - М.: Химия, 1981. - 351 с.
2. Анализ нефти [Текст]: справ. : пер.с англ. / Дж. Г. Спейт. - СПб.: Профессия, 2010. - 479 с.
3. Атомная и молекулярная спектроскопия [Текст]: атом. спектроскопия / М. А. Ельяшевич. - 5-е изд. - М. : ЛИБРОКОМ, [2009]. - 527 с
4. Берг Г.А. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков [Текст] / Г.А.Берг,С.Г.Хабибуллин. - Л. : Химия, 1986. - 189 с.
5. Власов В.Г. Физико-химические свойства нефтей, нефтяных фракций и товарных нефтепродуктов [Текст]: учеб.пособие / Гос.образоват.учреждение высш.проф.образования Самар.гос.техн.ун-т. - 4-е изд., испр.и доп. - Самара: [б. и.], 2009. - 204 с.
6. Власов В.Г. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья [Текст]: учеб.-метод. пособие / В. Г. Власов; Самар.гос.техн.ун-т. - 2-е изд., испр. - Самара: [б. и.], 2014. - 139 с
7. Гидрогенизационные процессы нефтепереработки и физико-химические методы анализа получаемых продуктов [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А. А. Пимерзин [и др.]; Самар.гос.техн.ун-т, Химическая технология переработки нефти и газа. - Электрон. дан. - Самара: [б. и.], 2012.
8. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии: Учебное пособие. - М.: Изд. центр РГУ нефти и газа им.И.М.Губкина, 2010. - 237 с.
9. Горючие смазочные материалы [Текст]: энциклопед. толковый слов.-справ. / под ред. В. М. Школьников. - 2-е изд. - М.: Техинформ, 2010. - 753 с.
10. Гуревич И.Л. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа [Текст]: учеб. / И. Л. Гуревич; ред. А. Г. Сарданашвили, ред. А.И. Скобло. - 3-е изд., перераб.и доп. - М.: Химия, 1972. - 379 с.
11. Гуреев А.А. Химмотология [Текст]: [Учеб.для вузов] / А.А.Гуреев, И.Г.Фукс,

В.Л.Лашхи. - М.: Химия, 1986. - 366 с.

12. Данилов А.М. Применение присадок в топливах [Текст] / А. М. Данилов. - М.: Мир, 2005. - 287 с.

13. Заботин Л.И. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти [Текст]: учеб. пособие / Л. И. Заботин ; Самар.гос.техн.ун-т. - Самара : [б. и.], 2014. - 331 с.

14. Казакова Л.П., Крейн С.Э., Физико-химические основы производства нефтяных масел. - М.: Химия, 1978. - 320 с.

15. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых [Текст]: [Учеб.пособие] / А. И. Камнева. - М.: Химия, 1974. - 271 с.

16. Катализ в С1-химии [Текст] : пер.с англ.; Под ред.В.Кайма / Под ред.В.Кайма ; ред. В. Кайм. - Л. : Химия, 1987. - 296 с.

17. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах [Текст] / Под ред.С.Н.Хаджиева. - М. : Химия, 1982. - 277 с.

18. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза [Текст]: учеб. / Н. Н. Лебедев. - 4-е изд., перераб. и доп.-Репр. изд. - М.: Альянс, 2013. - 589 с.

19. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей [Текст]: учеб. пособие / А. К. Мановян. - М.: Химия, 2004. - 455 с.

20. Маслянский Г.Н. Каталитический риформинг бензинов [Текст]: химия и технология / Г.Н. Маслянский, Р.Н. Шапиро. - Л.: Химия, 1985. - 221 с.

21. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки [Текст] : справ. / Р. А. Мейерс ; пер. с 3-го англ. изд., под ред.: О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова. - СПб.: Профессия, 2011. - 940 с.

22. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Барабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья [Текст]/ Т.Н.Мухина, Н.Л.Барабанов, С.Е.Барабаш.- М.: Химия, 1987.-240 с.

23. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Барабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья [Текст]/ Т.Н.Мухина, Н.Л.Барабанов, С.Е.Барабаш.- М.: Химия, 1987.-240 с.

24. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы [Текст]: пер.с англ. / Х. Анчита, Дж. Спейт. - СПб.: ЦОП "Профессия", 2013. - 380 с.

25. Потехин В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. - СПб.: Лань, 2014. - 887 с.

26. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке [Текст] / В. П. Суханов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1973. - 414 с.

27. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы [Текст] / Пер. с яп. П.А.Образцова; Под ред. А.Л.Клячко. - М.: Мир, 1993. - 172 с.

28. Технология производства смазочных масел и спецпродуктов [Текст] : учеб. пособие / В. А. Тыщенко [и др.]; Самар.гос.техн.ун-т. - М.: ЛЕНАНД, 2014. - 234 с.

29. Томина Н.Н., Максимов Н.М., Пимерзин А.А. Методы очистки нефтяных фракций. Учебное пособие. Самара: СамГТУ, 2014. - 292 с.

30. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение [Текст] : справочник / [И.Г.Анисимов, К.М.Батыштова, С.А.Бнатов и др.]; Под ред. В.М.Школьников. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Техинформ, 1999. - 596 с.

31. Физические методы исследования в химии [Текст] : учеб. / Ю.А.Пентин, Л.В.Вилков. - М. : Мир : АСТ, 2003. - 683 с.

32. Химия нефти и газа [Текст]: учеб.пособие / В. Д. Рябов. - М.: ФОРУМ, 2009. - 336 с.

33. Химия нефти и газа (в вопросах и ответах): учеб. пособие / Рябов В.Д., Сафиева Р.З., Гордадзе Г.Н., Чернова О.Б., Гируц М.В.- М.: ИЦ РГУ нефти и газа, 2014. - 169 с

34. Чаудури У.Р. Нефтехимия и нефтепереработка. Процессы, технологии, интеграция. - СПб.: Профессия, 2014. - 432с.

35. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика [Текст] : пер.с англ.:учеб. пособие / И. Чоркендорф, Х Наймантсведрайт. - 2-е изд. - Долгопрудный: ИД Интеллект, 2013. - 501 с.