

| | | |
|---|--------------------------------|------------------|
| НАО «УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ШАКАРИМА ГОРОДА СЕМЕЙ» | | |
| Документ СМК 4 уровня | Редакция №1 от 02.02.2024 г | ФП 042-2.07-2024 |
| Программа вступительных экзаменов | | |

Факультет Инженерно-технологический
Кафедра Химическая технология и экология

ПРОГРАММА
вступительных экзаменов в PhD-докторантуру
по группе образовательных программ
«D089-Химия»
(шифр/код, наименование)

Семей – 2024 г.

1 РАЗРАБОТАНО

Составители: Л. Оразжанова, Ж. Касымова, Б. Баяхметова .

Орғаз Касымов «11» 03 2024 г.
(подпись)

2 ОБСУЖДЕНОНа заседании кафедры Химическая технология и экология
Протокол №8 от «11» 03 2024 г.

Заведующий кафедры

Ж. Кабышева «11» 03 2024 г. Ж. Кабышева .
(подпись) (ФИО)

3 СОГЛАСОВАНО

Руководитель ОПВО

А. Нургазезова «12» 03 2024 г. А. Нургазезова
(подпись) (ФИО)

4 УТВЕРЖДЕНОЧлен Правления
проректор по науке
и инновациям

Ж. Қалибекқызы «12» 03 2024 г. Ж. Қалибекқызы
(подпись)

1. Введение

Программа вступительного экзамена в докторантуру по ГОП D089 – Химия сформирована в объеме программы предшествующей ступени послевузовского образования (магистратуры).

Основные требования к уровню подготовки специалистов по группе образовательных программ D089 - «Химия»

Поступающий в докторантуру должен

иметь представление:

- о роли науки и образования в общественной жизни;
- о современных тенденциях в развитии научного познания;
- об актуальных методологических и философских проблемах естественных (социальных, гуманитарных, экономических) наук;
- о процессах и закономерностях химической науки;

знать:

- основы гуманитарных и социально-экономических наук, способен анализировать социально-значимые проблемы и процессы;
- правовые и этические нормы, регулирующие отношения человека к человеку, обществу, окружающей среде в приложении к профессиональной деятельности;
- теорию и сущность экономических процессов, направление развития современной экономики;
- знает основные учения в области гуманитарных и социально-экономических наук и с учетом требований рынка труда и работодателя умеет использовать методы этих наук в различных видах профессиональной деятельности
- теоретические и практические основы неорганической химии, качественного и количественного анализа, химии органических соединений, физической химии, химической технологии, физических методов исследования, квантовой механики, компьютерной химии
- состав и строение химических соединений, механизмы реакций, строение вещества, методы синтеза неорганических и органических веществ, высокомолекулярных соединений, биологически активных веществ

уметь:

- ставить цель и формулировать задачи, связанные с реализацией профессиональных функций в области химии;
- на научной основе организовать свой труд;
- самостоятельно приобретать новые знания в области химии;
- использовать современные научные методы исследования для задач, возникающих в профессиональной деятельности;
- использовать полученные знания для оригинального развития и применения идей в контексте научных исследований;
- применять интерактивные методы обучения;
- креативно мыслить и творчески подходить к решению новых проблем и ситуаций

иметь навыки:

- научно-исследовательской деятельности, решения стандартных научных задач;

- использования современных информационных технологий в образовательном процессе;
 - профессионального общения и межкультурной коммуникации;
 - ораторского искусства, правильного и логичного оформления своих мыслей в устной и письменной форме
- быть компетентным:
- в области методологии научных исследований;
 - в вопросах современных образовательных технологий;
 - в выполнении научных проектов и исследований в профессиональной области;
 - в способах обеспечения постоянного обновления знаний, расширения профессиональных навыков и умений.

2. Наименование дисциплины и их основные разделы

I блок – теоретический

Теоретические аспекты неорганической химии

Основные законы и понятия химии (закон сохранения массы и энергии, закон постоянства состава и кратных отношений, закон эквивалентов). Моль - количества вещества. Закон Авогадро и его следствия.

Современные представления о строении атома. Волновая функция и уравнение Шредингера. Квантовые числа, радиальное и угловое распределение электронной плотности. Атомные орбитали (s-, p-, d- и f-АО), их энергии и граничные поверхности. Распределение электронов по АО. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Атомные термы, правило Хунда.

Современная формулировка периодического закона, структура периодической системы. Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности. Границы периодической системы. Перспективы открытия новых элементов. Периодичности в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений — оксидов, гидроксидов, гидридов, галогенидов, сульфидов, карбидов, нитридов и боридов.

Химическая связь и строение молекул. Основные положения метода валентных связей (МВС). Гибридизация орбиталей. Направленность, насыщенность и поляризуемость ковалентной связи. Влияние неподеленных электронных пар на строение молекул, модель Гиллеспи. Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Двухцентровые двухэлектронные молекулярные орбитали. Энергетические диаграммы МО гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул. Энергия ионизации, магнитные и оптические свойства молекул. Многоцентровые МО, гипервалентные и электронодефицитные молекулы. Межмолекулярное взаимодействие – ориентационное, индукционное и дисперсионное.

Первая группа периодической системы. Подгруппа щелочных металлов. Окись и перекись натрия. Окись и перекись лития. Получение и свойства.

Подгруппа меди. Окись меди и ее гидрат. Соединения и свойства одновалентной меди. Химические свойства соединений серебра.

Вторая группа периодической системы. Бериллий и магний. Щелочноземельные металлы. Кальций, стронций, барий и радий. Окиси и гидраты окисей. Их свойства. Негашеная и гашеная известь.

Подгруппа цинка. Окись и гидроокись цинка. Цинкаты. Окись и гидроокись кадмия. Свойства ртути. Оксиды ртути.

Третья группа периодической системы. Бор. Водородные соединения бора. Алюминий. Получение и свойства алюминия.

Четвертая группа периодической системы. Углерод. Кислородные соединения углерода. Двуокись углерода, получение, свойства. Угольная кислота и ее соли (карбонаты и бикарбонаты). Окись углерода и ее свойства. Кремний. Двуокись кремния. Мета-, орто-, и поликремниевые кислоты и их соли.

Пятая группа периодической системы. Азот. Строение молекулы и прочность химических связей. Азотистая кислота. Ее окислительные и восстановительные свойства. Соли азотистой кислоты (нитриты). Азотная кислота, ее получение. Окислительные свойства азотной кислоты. Действие азотной кислоты на неметаллы. Царская водка.

Шестая группа периодической системы. Кислород. Строение молекулы и окислительная способность кислорода. Подгруппа серы. Кислородные соединения серы. Сернистая кислота и ее соли (сульфиты, бисульфиты). Восстановительные свойства сернистой кислоты. Серная кислота. Свойства серной кислоты, действие ее на металлы. Соли серной кислоты. Олеум и пиросерная кислота. Пиросульфаты. Надкислоты серы. Персульфаты и их свойства.

Подгруппа хрома. Хром, молибден, вольфрам. Окись хрома и ее гидраты. Соли окиси хрома и их гидролиз. Хромовый ангидрид. Хромовая кислота и ее соли. Двуххромовая кислота и ее соли (бихроматы). Изополикислоты хрома. Окислительные свойства шестивалентного хрома. Взаимные переходы соединений трех- и шестивалентного хрома. Трехокиси молибдена и вольфрама и их гидраты.

Седьмая группа периодической системы. Хлор. Растворимость хлора в воде. Хлорная вода. Гидролиз хлора. Хлор как окислитель. Взаимодействие хлора с металлами и неметаллами. Бром. Бромная вода. Гидролиз брома. Бром как окислитель. Йод, растворимость в воде, спирте и растворе йодистого калия. Йод как окислитель. Реакция йода с крахмалом. Фтор. Химическая активность фтора. Действие фтора на воду. Соединения хлора с кислородом и их особенности. Оксиды хлора, получение и свойства. Хлорноватистая кислота и ее свойства. Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления. Хлористая кислота и ее соли (хлораты). Хлорная кислота и ее соли.

Подгруппа марганца. Марганцовистая кислота и ее соли. Окисление перманганатов в кислом, нейтральном и щелочном растворах. Окислительный эквивалент. Рениевая кислота и ее соли (перренаты).

Подгруппа железа. Оксиды и гидраты железа. Железная кислота и ее соли (ферраты). Оксиды двухвалентных и трехвалентных никеля и кобальта. Их химические свойства.

Современные проблемы органической химии

Изомерия органических соединений. Изомерия, гомология, изология. Структурная изомерия и ее разновидности. Пространственная изомерия: понятия о конфигурации и конформации. Конформационный анализ. Молекулярные модели. Способы изображения пространственных структур (проекционные формулы Фишера, Ньюмена и т.д.).

Реакционная способность органических соединений. Две группы характеристик электронного строения: энергетические и связанные с распределением электронной плотности. Энергетические характеристики: полная энергия образования молекулы, потенциальная поверхность молекулы; энергия связи, потенциал ионизации, сродство к электрону, энергия граничных МО. Характеристики, связанные с распределением электронной плотности: эффективный заряд на атоме, дипольный момент отдельных связей и молекулы в целом. Гибридизация и гибридные орбитали. Простые и кратные связи. Их описание на основе представлений об sp -, sp^2 и sp^3 -гибридизации. Реакционная способность органических соединений. Классификация органических реакций: реакции замещения, присоединения, отщепления, циклоприсоединения, окислительно-восстановительные реакции и перегруппировки.

Структура и свойства молекул. Индуктивный эффект и эффект поля. Мезомерный эффект. Мезомерный эффект фенильной группы, галогенов. Гиперконъюгация или сверхсопряжение, как внутримолекулярное σ , π -возмущение. Мезомерия в органических красителях и пигментах. Статические и динамические электронные эффекты.

Кислоты и основания. Кислоты и основания Льюиса. Жесткие и мягкие кислоты и основания. Применение принципа ЖМКО. Теоретическое обоснование принципа ЖМКО. Кислоты и основания Бренстеда. Сравнение кислотности и основности в разных растворителях. Общий кислотный и общий основной катализ с медленным переносом протона. Общий кислотный и общий основной катализ с быстрым переходом протона.

Механизм органических реакций. Алифатическое нуклеофильное замещение. Механизмы S_N1 и S_N2 . Экспериментальные доказательства. Ионные пары. Стереохимия S_N1 и S_N2 . Пограничная область. Сольволиз алкильных субстратов. Влияние структуры и растворителя на механизм: структура субстрата, уходящая группа, нуклеофил. Амбидентные нуклеофилы. Механизм S_N1 .

Реакции элиминирования. Характеристик E_1 и E_2 механизмов. Стереохимия. Правила Зайцева и Гофмана. Геометрическая ориентация. Баланс между элиминированием и замещением.

Ароматическое электрофильное замещение. Природа электрофила. Ориентация, реакционная способность. π -, σ -комплексы. Реакции электрофильного замещения: нитрование, галогенирование, сульфирование, азосочетание, реакции Фриделя-

Крафтса. Характер действующего реагента при нитровании и галогенировании ароматических соединений. Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость и направление электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация.

Присоединение по двойным С=С связям. Электрофильное присоединение. Свободнорадикальное присоединение. Механизм реакций.

Нуклеофильное присоединение. Присоединение по карбонильной группе и родственные реакции. Простое присоединение, кислотно-основной катализ. Присоединение с замещением, присоединение с элиминированием. Альдольные конденсации. Гидролиз эфиров карбоновых кислот.

Алифатическое электрофильное замещение. Реакции S_E1 и S_E2 . Уходящая группа. Стереохимия реакций. Нуклеофильное содействие в электрофильном замещении.

Гомолитические реакции. Способы генерирования и оценка реакционной способности свободных радикалов. Механизмы радикальных реакций замещения. Стадии цепных радикальных реакций.

Реакции карбонильных соединений. Механизмы наиболее синтетически значимых реакций карбонильных соединений. Реакции конденсации карбонильных соединений

Теория и проблемы физической химии

Теоретические и практические основы достижений современной физической химии, необходимые для изучения сложных многокомпонентных систем. Возможности использования математических знаков и модели для изучения термодинамических и кинетических реакций и фазовых превращений.

Основные постулаты статистической термодинамики. Статистическая механика и статистическая термодинамика. 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.

Основные понятия и определения термодинамики неравновесных процессов. Открытые и закрытые системы. Возникновение энтропии в открытых системах. Энтропия и термодинамическая вероятность системы. Характеристические функции и термодинамические потенциалы. Непрерывные системы. Материальный и энергетический баланс. Применение законов неравновесной термодинамики для химических реакций.

Развитие представлений о механизме образования растворов. Коллигативные свойства растворов. Химическое взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Энергия кристаллической решетки. Модель Борна и уравнения Капустинского для вычисления энергии кристаллической решетки. Термодинамический цикл Борна-Габеры.

Сольватация (гидратация) ионов. Модель Борна и термодинамический цикл Борна-Габеры для расчета энергии сольватации. Тепловой эффект сольватации.

Уравнение Борна-Бьеррума для вычисления энергии сольватации. Реальная и химическая энергия сольватации. Зависимость теплоты сольватации (гидратации) ионов от его свойств: ионного радиуса, заряда, химической природы.

Основные термодинамические свойства ионов. Стандартная энтальпия образования иона в растворе. Стандартная энергия Гиббса образования иона в растворе. Стандартная энтропия образования иона в растворе. Термодинамика ионной сольватации.

Динамика развития теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Анализ уравнений I, II и III приближения. Применение теории Дебая-Хюккеля к растворам слабых электролитов.

Средне-ионные коэффициенты активности электролитов и влияние различных факторов на их значения. Энергия взаимодействия иона с ионной атмосферой, радиус ионной атмосферы.

Ионная ассоциация в растворах электролитов. Влияние ионной ассоциации на равновесие в растворах электролитов. Влияние ионной силы раствора на скорость ионных реакций. Электрохимические свойства полиэлектролитов. Равновесные концентрации и активность. Химическое взаимодействие как мера отклонения от основных теоретических зависимостей.

Теоретическая интерпретация электропроводности электролитов. Связь электропроводности со свойствами электролитов и природой растворителя. Зависимость подвижностей, эквивалентной электропроводности и чисел переноса от концентрации в рамках теории Дебая-Хюккеля-Онзагера. Гидродинамическая и кинетическая теории электропроводности. Электропроводность неводных растворов электролитов и некоторых других систем. Диффузия в растворах электролитов. Стационарная и нестационарная молекулярная диффузия. Диффузионный потенциал. Уравнение Нернста-Эйнштейна. Электропроводность расплавов и твердых электролитов.

Электрохимический потенциал. Причины возникновения электродного потенциала. Теории электродного потенциала. Термодинамический вывод уравнения Нернста. Факторы, оказывающие влияние на величину электродного потенциала. Равновесный, компромиссный (стационарный), смешанный потенциал. Классификация электродов: электроды I, II, III рода, индикаторные электроды, электроды сравнения. Электрохимия мембран. Ионселективные электроды. Потенциометрия, ее разновидности. Термодинамика гальванического элемента, уравнение Гиббса-Гельмгольца. Использование ЭДС для определения физико-химических величин: коэффициента активности, констант равновесий ионных реакций, чисел переноса. Химические процессы при электролизе. Количественные законы электролиза. Практические применения электролиза.

Кинетика химических реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Кинетическая классификация химических реакций. Порядок реакции. Влияние температуры на скорость реакций и энергия активации.

II и III блоки экзамена ГОП включают решение задач и практических заданий по темам:

- 1) Метод валентных связей. Применение метода валентных связей для объяснения образования конкретной молекулы и молекулярного иона.
- 2) Строение твердого тела и жидкости. Кристаллическое строение вещества. Кристаллогидраты. Концентрация растворов.
- 3) Кинетика химических реакций. Закон действующих масс и кинетические уравнения.
- 4) Комплексные соединения. Образование комплексных соединений с точки зрения теории кристаллического поля. Образование и устойчивость комплексных соединений с точки зрения метода валентных связей. Образование низкоспиновых и высокоспиновых комплексов.
- 5) Общие свойства металлов. Физические и химические свойства металлов. Электронное строение металлов. Кристаллическое строение металлов. Получение металлов высокой чистоты.
- 6) Химия элементов III группы Периодической системы. Свойства урана и его соединений. Производство и применение лантаноидов.
- 7) Химия элементов V группы Периодической системы. Свойства азота и его соединений.
- 8) Химия элементов VI группы Периодической системы. Свойства серы и ее соединений. Свойства хрома и его соединений.
- 9) Химия элементов VII группы Периодической системы. Свойства фтора и его соединений. Свойства хлора и его соединений. Свойства йода и его соединений. Свойства марганца и его соединений.
- 10) Электрохимические процессы. Электролиз. Электродный потенциал. Уравнение Нернста.
- 11) Ненасыщенные углеводороды. Определение структуры углеводорода, химические свойства, получение
- 12) Насыщенные углеводороды. Получение. Химические свойства
- 13) Ароматические соединения. Получение. Химические свойства.
- 13) Кислородосодержащие соединения. Спирты. Альдегиды, кетоны. Карбоновые кислоты. Производные карбоновых кислот. Получение. Химические свойства
- 14) Синтезы на основе ацетоуксусного эфира, малонового эфира. Магнийорганический синтез
- 15) Сокращение углеродной и образование новой углерод – углеродной цепи
- 16) Идентификация органических соединений
- 17) Защитные группы в органическом синтезе
- 18) Ориентация в бензольном кольце
- 19) Озонирование органических соединений
- 20) Замещение функциональных групп в молекуле органического соединения
- 21) Растворы электролитов. Осмотическое давление растворов электролитов. Электропроводность растворов. Динамика развития теории сильных электролитов

Дебая-Хюккеля и их применение. Влияние сольватации ионов на коэффициент активности.

22) Основные термодинамические свойства ионов. Стандартная энтальпия образования иона в растворе. Стандартная энергия Гиббса и стандартная энтропия образования иона в растворе. Модель Борна, Габера, Капустинского для расчета энергии кристаллической решетки.

23) Второй закон термодинамики. О возможности и направлении самопроизвольного протекания процессов. Связь между энтропией и термодинамической вероятностью. Статистика Больцмана.

24) Основные постулаты статистической термодинамики. Статистическая сумма. Сумма по состояниям и ее связь с термодинамическими функциями.

IV блок

Эссе по физико-химическим методам анализа

3. Список рекомендуемой литературы

1. Шевельков А.В., Дроздов А.А., Тамм М.Е. Неорганическая химия. - М.: Лаборатория знаний, 2023. - 586 с.
2. Савинкина Е. В. Общая и неорганическая химия: в 2 т. Т. 2: Химия элементов. - М.: Лаборатория знаний, 2023. - 553 с.
3. Карпова Е.В., Ардашникова Е.И., Мазо Г.Н., Шевельков А.В. Неорганическая химия. Вопросы и задачи. - М.: Лаборатория знаний, 2023. - 174 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник. - Санкт-Петербург: «Лань», 2018. -744 с.
5. Шрайвер Д. Бейорганикалық химия: оқулық. - Алматы: Дәуір, 2013. - 688 б.
6. В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. М.:Дрофа,2008. Кн.1:Основной курс.-638 с.
7. В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. М.:Дрофа,2008. Кн.2:Основной курс.-592 с.
8. В.Ф. Травень. Органическая химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. Т.1. 727с.
9. В.Ф. Травень. Органическая химия. - М.: Академкнига, 2008. Т.2. 582с.
- 10.Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч.2. М.: - Бином. Лаборатория знаний. - 2012.
- 11.Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч.1. М.: - Бином. Лаборатория знаний. - 2012.
- 12.Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч.3. М.: - Бином. Лаборатория знаний. - 2012.
- 13.Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч.4. М.: - Бином. Лаборатория знаний. - 2013.
- 14.Основы физической химии. Теория и задачи. Учебное пособие для вузов. / Е.Е.Еремин и С.И.Каргов, др.-М.:Издательство «Экзамен», 2005.-480с.
- 15.Теории и проблемы физической химии: учебное пособие / А.К. Оспанова, Г.Х. Шабикова, Л.И. Сыздыкова. -Алматы: Қазақ университеті, 2021 - 192 стр.

- 16.Парамонов Ф. П., Несмеянова Р. М., Масакбаева С. Р. Современные проблемы физической химии: учебное пособие для магистрантов и студентов химико-технологических специальностей .- Павлодар : Кереку, 2014 - 102 с.
- 17.Еремин В.В., Лунин, В.В. Основы физической химии/.-М:Бином. Лаборатория знаний, 2013.-320 с.
- 18.Афанасьев Б. Н. Физическая химия: учебное пособие.-Санкт-Петербург: Лань, 2012.-464 с.
- 19.Зимон А.Д. Физическая химия / А.Д. Зимон. - М.: Красанд, 2015. – 318с.

Интернет – ресурсы

1. https://urss.ru/PDF/add_ru/190125-1.pdf Киселев Ю.М. Химия координационных соединений/ Учебник и задачник для бакалавриата и магистратуры. - М.: Издательство Юрайт, 2014. - 657 с. [Электрон. ресурс].
2. <https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/30864/1/978-5-7996-1384-6.pdf> л. и. Балдина Л.И., Гусева А.Ф., Атманских И.Н., Кочетова Н.А. Неорганическая химия : химия d- и f-элементов : практикум : [учеб.-метод. пособие] . - Екатеринбург : изд-во урал. ун-та, 2015. - 68 с.