

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Химический факультет

Программа утверждена на заседании Ученого
совета химического факультета
8 сентября 2020 г., протокол № 6



УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета

Распопова Е.А.

8 сентября 2020 года

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА
ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

Направление подготовки

04.06.01 «Химические науки»

Направленности (профили):

02.00.01 «Неорганическая химия», 02.00.02 «Аналитическая химия», 02.00.03
«Органическая химия», 02.00.04 «Физическая химия», 02.00.05
«Электрохимия»

Уровень высшего образования

ПОДГОТОВКА КАДРОВ ВЫСШЕЙ КВАЛИФИКАЦИИ

Форма обучения

очная

Ростов-на-Дону, 2020

Программа подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» химического факультета ЮФУ направлена на углубленное изучение разделов химии по направленностям подготовки; овладение современными методами получения, выделения и идентификации химических соединений; использование новейших приборов и технических средств для получения и анализа новых веществ и материалов. Подготовка аспирантов осуществляется по следующим профилям (направленностям):

- неорганическая химия (02.00.01);
- аналитическая химия (02.00.02);
- органическая химия (02.00.03);
- физическая химия (02.00.04);
- электрохимия (02.00.05).

Программа вступительного экзамена включает модули, соответствующие направленностям подготовки. Экзамен проводится в устной форме.

МОДУЛЬ 1.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Неорганическая химия относится к фундаментальным общехимическим дисциплинам. Она охватывает основные закономерности строения атомов и молекул и химии всех элементов и их соединений. Эти знания необходимы для понимания свойств химической связи, межмолекулярных взаимодействий, строения и свойств соединений, а также закономерностей кинетики и механизмов реакций. Большое количество элементов и типов веществ неорганической химии требуют также знания дополнительных теоретических концепций. В их числе представления о металлической и ионной связи, о немолекулярных веществах и связности структур, особенностях электронной структуры соединений переходных металлов, гетерогенной кинетике, электролитической диссоциации, основах электрохимии и др. При этом изучаются, как типичные для химии реакции в растворах и в газах, гомогенный и гетерогенный катализ и т. д., так и специфичные только для неорганической химии твердофазные реакции, гетерогенный ионный обмен и многие другие.

Цели и задачи дисциплины

Курс неорганической химии имеет фундаментальное значение в становлении специалиста-химика исследователя и преподавателя вуза или школы. Он закладывает основы научного химического мышления, дает определенный запас фактических сведений и навыки практической работы, причем все три компонента неразрывно связаны и являются одинаково важными.

Экзаменующиеся должны знать:

- свойства атомов химических элементов и их соединений, а также закономерности их изменения по периодам и подгруппам Периодической системы. Уметь объяснять эти закономерности на основе современных теорий строения атомов, молекул и немалекулярных веществ и других концепций теоретической химии;
- основные закономерности протекания химических процессов: гомогенных и гетерогенных, равновесных и неравновесных, реакций окисления-восстановления, обмена, присоединения, конденсации и деполимеризации, в том числе реакций, протекающих под влиянием нетепловых энергетических воздействий;
- концепции и теории, лежащие в основе описания строения и свойств соединений, границы их применимости и связь теории с экспериментом;
- методы получения, разделения и очистки веществ и изучения химических процессов;
- вопросы термодинамики и кинетики твердофазных реакций и иметь представления о механизмах этих процессов;
- способы получения активных прекурсоров и их свойствах;
- о методах исследования состава, структуры и свойств неорганических веществ;

- основы физико-химического анализа, а также способы построения и интерпретации диаграмм состояния различных систем;
Они должны также иметь:
- представление о строении веществ, находящихся в твёрдом, жидком и газообразном состояниях;
- общие сведения о распространенности элементов и соединений в природе, промышленных методах их выделения и переработки, а также их роли в природе, технике и быту;

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ.

1.1. Предмет химии, ее место среди других наук. Основные положения атомно-молекулярного учения. Методы определения атомных и молекулярных масс. Закон Авогадро и уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона-Менделеева). Законы сохранения заряда и массы. Общие сведения о химической связи. Энергия связи и энергия атомизации. Координация. Молекулярные и немолекулярные вещества, смысл их химических формул. Моль. Кристаллические и аморфные вещества. Связность структур, классификация веществ по связности и влияние связности на свойства. Запись формул с учетом координации и связности. Понятие об индивидуальном веществе. Законы постоянства состава и кратных отношений, границы их применимости. Соединения переменного состава. Причины образования и типы дефектов в кристаллах, их влияние на свойства. Скрытое многообразие неорганических веществ.

1.2. Предмет термодинамики. Термодинамические системы. Фазы. Состояние равновесия. Параметры состояния и функции состояния. Внутренняя энергия и энтальпия. Первое начало термодинамики. Закон Гесса и следствия из него. Расчет тепловых эффектов процессов с использованием теплот образования, сгорания и растворения. Стандартные состояния веществ и стандартные значения термодинамических функций. Обратимые и необратимые процессы. Второе начало термодинамики, его статистический смысл. Энтропия и ее выражение через вероятность состояния системы. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Критерии самопроизвольного протекания процессов в изолированных, изобарно-изотермических и изохорно-изотермических системах. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры. Термодинамика твёрдофазных реакций.

1.3. Предмет химической кинетики. Трудности изучения кинетики и механизмов реакций. Микроскопическое и макроскопическое определения скорости гомогенной и гетерогенной реакции. Закон действия масс, его обоснование и границы применимости. Смысл константы скорости и факторы, от которых она зависит. Молекулярность и порядок реакции. Параллельные и последовательные реакции, понятие о лимитирующей стадии. Цепные реакции (неразветвленные и разветвленные). Зарождение, продолжение и обрыв цепи. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса, его качественное обоснование через распределение частиц по энергиям. Смысл энергии активации и предэкспоненциального множителя. Экспериментальное определение кажущейся энергии активации и причины ее возможного отличия от истинной. Катализаторы, инициаторы, ингибиторы и возможные механизмы их действия. Их значение в технологии. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Особенности кинетики гетерогенных реакций и их классификация по лимитирующей стадии, смысл энергии активации в различных случаях, влияние дефектности твердых веществ на скорость реакций. Общие сведения о фотохимических, радиохимических, плазмохимических, электрохимических и механохимических процессах.

Обобщение сведений о зависимости скорости реакций от природы и состояния реагентов и продуктов, присутствия “посторонних” веществ, температуры, давления, концентрации и их изменения во времени, от площади контакта фаз, массы реакционной смеси, ее теплоизоляции и размеров сосуда, от нетепловых энергетических воздействий. Кинетика и механизм твёрдофазных реакций.

1.4. Истинное и ложное равновесие. Вывод закона действия масс для равновесия (в том числе - для многоступенчатых и гетерогенных реакций). Смысл константы равновесия и факторы, от которых она зависит. Ее связь с изменением стандартной энергии Гиббса и зависимость от температуры. Принцип Ле Шателье и его частные формулировки применительно к влиянию температуры, давления и концентрации. Физико-химический анализ. Построение и анализ диаграмм состояния однокомпонентных и многокомпонентных систем.

2.1. Классификация дисперсных систем по размеру частиц и по фазовому состоянию. Сходство и различие между истинными растворами, коллоидными растворами и взвесями, между истинными растворами и соединениями переменного состава. Понятия «растворитель», «растворенное вещество», «растворимость». Насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. Способы выражения состава растворов. Причины образования растворов. Виды межмолекулярного взаимодействия. Ион-дипольное взаимодействие. Тепловые эффекты, изменения объема и других свойств при растворении, их причины. Сольватация. Кристаллосольваты. Физическая и химическая модели растворов. Признаки химического взаимодействия при растворении. Зависимость растворимости от природы и агрегатного состояния веществ, температуры, давления, присутствия «посторонних» веществ. Закон Генри.

2.2. Коллигативные свойства растворов. Осмос, закон Вант-Гоффа для осмотического давления. Давление пара над растворами, замерзание и кипение растворов, закон Рауля, следствия из него и границы их применимости. Идеальные и реальные растворы, понятие об активностях. Понятие о диаграммах состояния, простейшие диаграммы двойных конденсированных систем. Эвтектические смеси.

2.3. Теория электролитической диссоциации и ее экспериментальные обоснования. Два разных значения слова «электролит». Константа диссоциации, степень диссоциации, изотонический коэффициент и связь между ними. Механизмы диссоциации молекулярных и ионных веществ. Факторы, влияющие на степень диссоциации. Зависимость кислотно-основных свойств гидроксидов от степеней окисления, атомных радиусов и электроотрицательностей образующих их элементов. Обобщение представлений о кислотно-основном взаимодействии. Произведение растворимости. Понятие о комплексных соединениях, их константах нестойкости (или устойчивости). Диссоциация воды, ионное произведение воды и водородный показатель (рН). Гидролиз. Константа гидролиза, степень гидролиза, связь между ними и факторы, от которых они зависят. Взаимное усиление гидролиза. Механизмы гидролиза растворенных и труднорастворимых веществ. Полимерные гидроксокомплексы многозарядных катионов. Прогноз направления обменных реакций и равновесных концентраций ионов и молекул на основе известных констант.

2.4. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) и степени окисления элементов. Гальванические элементы. Электродные потенциалы, способы их определения и факторы, от которых они зависят. Уравнение Нернста. Связь между электродвижущей силой (эдс), стандартным изменением энергии Гиббса и константой равновесия ОВР. Прогноз направления ОВР с помощью стандартных потенциалов, влияние рН на потенциалы и равновесия ОВР. Понятие о поляризации электродов и неравновесных потенциалах. Первичные и вторичные химические источники тока. Топливные элементы. Концентрационные элементы. Использование метода эдс для определения концентраций, парциальных давлений, термодинамических параметров. Электрохимическая и химическая коррозия металлов. Гальванопары, причины их образования и их влияние на скорость коррозии. Способы предотвращения коррозии. Протекторная и катодная защита металлов от коррозии. Электролиз растворов и расплавов с разделенными катодным и анодным пространствами и с перемешиванием продуктов, его техническое значение. Прогноз продуктов электролиза на основе равновесных значений потенциалов и важнейшие случаи образования неравновесных продуктов (явление перенапряжения). Превращения энергии в электрохимических системах.

3.1. Основные сведения по физике микромира. Опыты, доказывающие сложность строения атома. Двойственная природа электромагнитных волн и ее экспериментальные подтверждения. Двойственная природа субатомных частиц и ее экспериментальные подтверждения. Квантовая механика. Вероятностный смысл ее законов. Уравнение Де Бройля. Принцип неопределенности. Волновая функция и волновое уравнение. Возможности его точного решения. Квантование.

3.2. Атом водорода. Орбитали атома водорода. Квантовые числа. Энергетические уровни и орбитальные радиусы атома водорода в основном и возбужденном состояниях. Спектр водорода и его квантовомеханическое объяснение. Формы электронных облаков (угловые зависимости электронной плотности атомных орбиталей). Радиальное распределение электронной плотности и взаимное экранирование атомных орбиталей. Узловые поверхности.

3.3. Многоэлектронные атомы и периодическая система. Электронная структура многоэлектронных атомов в рамках одноэлектронного приближения. Спин электрона. Принцип Паули. Правило Хунда. Последовательность заселения атомных орбиталей и структура периодической системы. Атомные и ионные радиусы, их смысл и способы определения. Эффективный заряд ядра и его использование для оценки энергий электронов и орбитальных радиусов. Закономерности изменения атомных размеров по периодам и подгруппам периодической системы, а также при отдаче и присоединении электронов. Энергия ионизации, сродство к электрону и закономерности их изменения в периодах, подгруппах периодической системы и при последовательной ионизации. Причины отклонений от монотонности. Электроотрицательность и закономерности ее изменения в периодах и подгруппах периодической системы.

3.4. Ковалентная связь. Классификация веществ по характеру связи и ее условность. Причины образования ковалентной связи и описание ее механизма методами МО и ВС, их сравнительная характеристика. Основные положения метода МО-ЛКАО. Связывающие, несвязывающие и разрыхляющие МО. Классификация молекулярных орбиталей по симметрии: сигма- и пи-МО. Понятие “порядок связи” и его использование для прогноза межъядерных расстояний и оценки энергии связи. Причины появления дробных порядков связи в двух- и многоатомных молекулах. МО гомо- и гетероядерных двухатомных молекул из элементов второго периода и их использование для объяснения магнитных свойств, способности молекул к отдаче и присоединению электронов, немонотонного изменения прочности связи гомоядерных молекул в периоде, тенденции многих из них к полимеризации. Основные идеи метода ВС. Резонанс валентных схем. Границы применимости понятия “валентность” и метода валентных схем. Многоцентровые связи (на примере трехцентровых) и их описание методами МО и ВС. Теория отталкивания электронных пар валентного уровня. Принцип изоэлектронности.

3.5. Металлическая связь и особенности строения металлических веществ. Важнейшие примеры. Ионная связь: условия образования, характерные особенности ионных веществ, факторы, определяющие состав и координационные числа. Важнейшие примеры.

4.1. Водород. Особое положение водорода в периодической системе. Строение атома, молекулы, физические и химические свойства. Классические и неклассические ковалентные соединения с неметаллами, ионные и металлоподобные гидриды металлов. Водородная связь. Водород как энергоноситель. Перспективы водородной энергетики.

4.2. Общие вопросы химии р-элементов.

4.2.1. Строение электронных оболочек атомов, их размеры, потенциалы ионизации, сродство к электрону, электроотрицательности (нужны не конкретные цифры, а тенденции изменения). Валентные и координационные возможности атомов, характерные степени окисления, их относительная устойчивость.

4.2.2. Вторичная периодичность, ее объяснение строением атома и конкретные проявления в каждой подгруппе.

4.2.3. Донорные и акцепторные свойства атомов неметаллов и их проявление в прочности связей и реакционной способности простых и сложных веществ. Халькофильные и литофильные элементы.

4.2.4. Особенности р-элементов 2-го периода по сравнению с их более тяжелыми аналогами. Сравнение прочности кратных связей и соответствующего числа простых связей, аномалии в сродстве к электрону, водородная связь и ее проявление в физических свойствах веществ.

4.2.5. Простые вещества. Пространственное и электронное строение аллотропных форм, характер изменения энергий атомизации, связности структур, физических свойств, восстановительной и окислительной активности в подгруппах и периодах.

4.2.6. Диспропорционирование простых веществ: для каких элементов характерно и почему, зависимость от среды и температуры.

4.2.7. Строение и физико-химические свойства важнейших соединений – с кислородом, водородом, металлами, галогенами.

4.2.8. Закономерности изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств оксидов, их гидратов, сульфидов и водородных соединений по подгруппам, периодам и в зависимости от степени окисления одного и того же элемента.

4.2.9. Использование метода резонанса валентных схем для сравнения прочности связей и распределения зарядов по атомам. Использование распределения зарядов по атомам в анионах и поляризующего действия центрального атома для сравнения силы кислородных кислот.

4.2.10. Использование валентных схем и теории отталкивания электронных пар для прогноза пространственного строения веществ.

4.2.11. Использование поляризующего действия катионов для сравнения термической устойчивости кислородных кислот и их солей.

4.2.12. Закономерности изменения КЧ в простых и сложных веществах однотипного состава в подгруппе и вытекающие из этого изменения связности структур и физико-химических свойств.

4.2.13. Использование объемных соотношений для объяснения нестабильности некоторых соединений, соответствующих нормальным валентностям или степеням окисления элементов, и кинетической устойчивости некоторых термодинамически малостабильных веществ.

4.2.14. Нахождение в природе, лабораторные и промышленные способы получения простых веществ и важнейших соединений, их практическое применение.

Далее при описании конкретных подгрупп обязательно обращать внимание на вопросы, перечисленные в п. 4.2, даже если они явно не указаны.

4.3. Подгруппа галогенов. Сравнение окислительной активности галогенов и кислорода в термодинамическом и кинетическом аспектах – с учетом прочности связи в исходных веществах и продуктах, геометрических критериев устойчивости веществ, агрегатных состояний исходных веществ и продуктов, энтропийного фактора и др. (например, сравните окислительную активность фтора, хлора и кислорода по отношению к углероду, кремнию и серебру). Галогеноводороды и галогениды металлов. Кислородные кислоты хлора, брома и иода и их соли. Оксиды галогенов. Относительная устойчивость разных положительных степеней окисления галогенов и варианты разложения кислородных кислот и их солей. Хлорная известь. Межгалогенные соединения. Понятие о клатратах. Клатрат хлора.

4.4. Подгруппа кислорода. Неоднозначность термина «халькогены». Аллотропия кислорода и серы. Халькогеноводороды. Отношение сульфидов металлов к воде, кислотам, растворам щелочных сульфидов. Оксиды серы, селена, теллура. Серная и сернистая, селеновая и селенистая кислоты, их соли. Пиросульфаты. Пероксосульфаты. Теллурические кислоты и теллуриды. Соединения со связями сера-сера: тиосульфаты, полисульфиды металлов, сульфаны, политионовые кислоты и политионаты. Варианты взаимодействия

тиосульфатов с окислителями (на примере иода и хлора в недостатке и избытке). Галогениды серы.

4.5. Подгруппа азота. Причины химической инертности азота и термодинамической неустойчивости многих его соединений (как с положительными, так и с отрицательными степенями окисления). Способы фиксации азота. Оксиды азота. Азотная и азотистая кислоты, их соли. Аммиак, гидразин, гидроксилламин: строение, электронодонорные, кислотнo-основные и восстановительные свойства. Азотистоводородная кислота и азиды. Азотные удобрения. Органические нитраты и нитросоединения. Оксиды, галогениды и гидриды фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Аллотропия фосфора. Этапы гидратации фосфорного ангидрида. Орто-, пиро- и метафосфорные кислоты, фосфористая и фосфорноватистая кислоты, их соли. Фосфорные удобрения. Гидроксиды сурьмы и их ионообменные свойства. Полимерные антимоноаты и висмутаты. Гидроксо- и хлорокомплексы. Сульфиды и тиосоли.

4.6. Элементы главной подгруппы восьмой группы. Выделение, физические свойства и применение благородных газов. Клатраты. Получение, строение и свойства фторидов ксенона и криптона. Оксиды ксенона и ксенаты.

5.1. Систематика координационных групп по валентным углам. Понятие о максиминном угле и критическом соотношении радиусов. Сравнительная характеристика разных координационных групп с одинаковыми или близкими КЧ и причины их неодинаковой распространенности. Уравнение координационного баланса. Ограничения координации, вызванные требованием взаимной совместимости координационных групп (на примерах предельных КЧ для ионных веществ состава AX и AX₂). Валентность связи и локальный баланс валентности.

5.2. Влияние объемных соотношений «катионов» и «анионов» на относительную устойчивость ионных и ионно-ковалентных структур, стехиометрию соединений, направление реакций. Особенности координации р-элементов в ионных и ионно-ковалентных структурах. Закономерности изменения координации, связности и устойчивости в рядах однотипных соединений при изменении размера или содержания одного из компонентов.

5.3. Понятия «металл». Зонная теория. Плотность состояний. Металлы, полупроводники и диэлектрики, их электрические и оптические свойства. Металлическая связь. Закономерности изменения энергий атомизации простых веществ в периодической системе. Общая характеристика строения и свойств простых металлов и интерметаллических соединений. Плотнейшие упаковки. Важнейшие структурные типы металлов.

6.1. Подгруппа углерода. Алмаз, графит, карбин, фуллерены и углеродные нанотрубки. Оксиды углерода, угольная кислота и карбонаты. Систематика карбидов по характеру связи и их физико-химические свойства. Общая характеристика углеводородов. Ацетилен и ацетилениды. Псевдогалогениды и псевдогалогены. Молекулярные орбитали и донорно-акцепторные свойства CO и CN⁻.

Общая характеристика кремния в сравнении с углеродом и фосфором. Силициды, силаны, нитрид, оксинитрид, сульфид, галогениды кремния, кремнефтористоводородная кислота. Разнообразие форм кремнезема. Классификация силикатов по связности. Стекла и причины их образования в силикатных и боратных системах. Растворимое стекло и состояние силикатов в растворах. Гели и золи кремнекислоты. Методы получения аморфных и кристаллических силикатов. Алюмосиликаты - на примере полевых шпатов и цеолитов. Ионный обмен, сорбция и катализ на цеолитах.

Общая характеристика элементов подгруппы германия. Растворимость, кислотнo-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов, гидроксидов, сульфидов, галогенидов. Влияние несвязывающей электронной пары на координацию Sn²⁺ и Pb²⁺.

7.1. Главная подгруппа третьей группы. Особенности строения, получение и свойства простого вещества бора и других неклассических ковалентных структур - карбида бора, бороводородов, карборанов, кластерных борогидридов, боридов металлов. Молекулярные

орбитали диборана. Диборид магния. Галогениды, сульфид и нитрид бора. Фторобораты. Гидробораты. Ортоборная кислота, ее эфиры и анионные комплексы с многоатомными спиртами. Получение, строение и свойства гидратированных и безводных оксоборатов. Бора. Ее кислотнo-основные свойства в водных растворах и в расплаве. Изменение координации и связности при дегидратации борной кислоты и боратов. Борный ангидрид. Боратные стекла. Получение, свойства и применение алюминия. Получение и свойства амальгамированного алюминия. Алюминотермия. Соли алюминия. Гидролиз катиона алюминия и полимерные гидроксокомплексы в водных растворах. Оксиды и гидроксиды алюминия. Гидроксоалюминаты. Безводные алюминаты (на примерах моно- и полиалюминатов натрия, шпинели). Силикаты алюминия и их отличие от алюмосиликатов - на примере каолинита. Глины и их образование из полевых шпатов. Безводные галогениды, карбид, нитрид алюминия, алюмогидриды. Неоднозначность деления третьей группы на главную и побочную подгруппы. Общая характеристика элементов подгруппы галлия в сравнении с алюминием: относительная прочность связи с партнерами разной природы, относительная устойчивость низших степеней окисления, кислотнo-основные свойства оксидов и гидроксидов. Особенности строения и свойств соединений с формальными степенями окисления 3+, 2+, 1+ и металлического галлия.

8.1. Подгруппа бериллия. Понятие «щелочноземельный элемент». Изменение по подгруппе свойств атомов, прочности связи в простых и сложных веществах, восстановительных свойства простых веществ (в зависимости от природы партнера, с учетом термодинамических и кинетических факторов), кислотнo-основных свойств оксидов и гидроксидов, растворимости важнейших солей. Жесткость воды и методы ее устранения. Аналогии между BeF_2 и SiO_2 , Be^{2+} и Al^{3+} . Гидролиз катионов бериллия и полимерные гидроксокомплексы. Гидроксобериллаты. Основные карбонаты бериллия и магния, карбонатный комплекс бериллия. Оксоацетат и оксонитрат бериллия. Способы перевода сульфатов стронция и бария в водорастворимые соединения. Бериллий как конструкционный материал. Производство и фазовый состав цемента.

9.1. Главная подгруппа первой группы. Изменение по подгруппе свойств атомов, прочности связи в простых и сложных веществах, восстановительных свойств простых веществ (в зависимости от природы партнера, с учетом термодинамических и кинетических факторов), растворимости гидроксидов и важнейших солей. Взаимодействие с водой и компонентами воздуха, причины образования продуктов разного типа. Амальгамы натрия и аммония. Признаки образования химических соединений, а не растворов, при сплавлении натрия с ртутью. Производство натрия, соды, гидроксида натрия.

10. Общая характеристика d-элементов и закономерности изменения электронной структуры и свойств (атомных и ионных радиусов, относительных энергий (n-1)d- и ns-подуровней, первых и высших энергий ионизации, энергий атомизации простых веществ, относительной стабильности высших и промежуточных степеней окисления) по периодам и подгруппам. Лантаноидное сжатие.

10.1. Основы теории кристаллического поля и границы ее применимости. Расщепление d-подуровня в полях разной симметрии. Параметр расщепления, энергия спаривания, низкоспиновые и высокоспиновые состояния и условия их образования. Экспериментальное определение параметра расщепления и его зависимость от главного квантового числа d-орбиталей, степени окисления d-элемента, природы лигандов (спектрохимический ряд), симметрии поля. Энергия стабилизации кристаллическим полем. Объяснение магнитных и оптических свойств, немонотонностей в изменении по периоду ионных радиусов, тепловых эффектов реакций, относительной стабильности степеней окисления. Эффект Яна-Теллера. Условия стабилизации октаэдрической, квадратно-(би)пирамидальной, квадратной, тетраэдрической и треугольно-призматической координации в зависимости от числа d-электронов и величины расщепления. Молекулярные σ - и π -орбитали октаэдрических и тетраэдрических комплексов, обоснование спектрохимического ряда и сравнение прочности связей с лигандами π -донорного и π -

акцепторного типа. Происхождение окраски соединений с высшими степенями окисления и ее зависимость от ионности связи. Асимметрия π -связывания в октаэдрических комплексах d^0 и d^1 -катионов и ее влияние на координацию, связность структур, строение изополи- и гетерополианионов, реакционную способность, особые электрические свойства титанатов, ниобатов и танталатов. Использование метода ВС для прогноза координации катионов d -элементов, магнитных свойств и для качественного сравнения прочности связей. Ограничения метода ВС. Правило 18 электронов и общие принципы строения карбониллов, нитрозиллов, карбонилгидридов и металлоорганических соединений, включая π -комплексы. Теория поля лигандов (тетраэдрические и октаэдрические комплексы).

10.2. Варианты электронной структуры соединений, содержащих d -элементы в пониженных степенях окисления. Фазовые переходы полупроводник-металл (на примере VO_2). Электрические свойства и окраска соединений со смешанной степенью окисления. Оксидные бронзы переходных металлов. Соединения с ковалентными связями металл-металл. δ -связь. Важнейшие октаэдрические кластеры. Общая характеристика карбидов, нитридов и гидридов переходных металлов.

10.3. Сходство и различие между комплексными соединениями и смешанными солями, типичные примеры. Полидентатные лиганды, хелатные комплексы и причины их повышенной устойчивости. Номенклатура комплексных соединений. Сольватная, ионизационная, координационная, геометрическая, оптическая изомерия комплексов и различие в свойствах изомеров.

10.4. Общая характеристика элементов подгруппы скандия. Простые вещества, оксиды, гидроксиды и важнейшие соли, гидриды и карбиды, карбонатные комплексы.

10.5. Общая характеристика элементов подгруппы титана. Простые вещества, оксиды и гидроксиды, их кислотно-основные свойства в водных растворах и безводных высокотемпературных системах. Состояние титана ($4+$) и циркония ($4+$) в водных растворах. Пероксо- и фторокомплексы. Получение и свойства соединений титана ($3+$ и $2+$). Безводные титанаты и цирконаты. Методы вскрытия минералов титана и циркония. Получение галогенидов и простых веществ из кислородных соединений. Понятие о газотранспортных реакциях. Иодидное рафинирование металлов. Титан как конструкционный материал.

10.6. Общая характеристика элементов подгруппы ванадия. Простые вещества. Оксиды и гидратированные оксиды ванадия ($2+$, $3+$, $4+$ и $5+$) и ниобия, тантала ($5+$), их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Состояние ванадия в водных растворах в зависимости от степени окисления и pH : соли с катионами ванадия и ванадила, дека-, мета-, пиро- и ортованадаты. Гексаниобаты и гексатанталаты. Безводные ванадаты, ниобаты и танталаты, ванадиевые бронзы: получение, общие принципы строения, важнейшие свойства. Способы превращения оксидов ниобия и тантала в водорастворимые соединения. Безводные галогениды ванадия, ниобия и тантала.

10.7. Общая характеристика подгруппы хрома. Простые вещества. Оксиды хрома ($3+$, $4+$, $6+$), молибдена и вольфрама ($4+$ и $6+$), гидроксиды хрома ($2+$ и $3+$), хромовые, молибденовые и вольфрамовые кислоты. Важнейшие соли хрома ($3+$), их гидратная изомерия. Ацетат хрома ($2+$) как простейший пример соединения со связями металл-металл. Гидроксохромиты, простые и конденсированные хроматы, молибдаты и вольфраматы, гетерополисоединения (на примере додекамолибдофосфорной кислоты и ее солей). Тиомолибдаты и тиовольфраматы, сульфиды молибдена и вольфрама. Молибденовые и вольфрамовые бронзы. Безводные галогениды хрома, молибдена, вольфрама. Карбиды вольфрама. Порошковая металлургия.

10.8. Общая характеристика элементов подгруппы марганца. Простые вещества. Оксиды и гидроксиды марганца ($2+...7+$), их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Значение соединений марганца для химических источников тока. Важнейшие соли марганца ($2+$). Перманганаты, манганаты и манганиты. Применение $LiMn_2O_4$ в аккумуляторах. Оксиды технеция и рения, пертехнетаты и перренаты.

10.9. Общая характеристика элементов триады железа. Причины объединения элементов «по горизонтали», а не «по вертикали». Простые вещества, оксиды и гидроксиды, аквакомплексы железа (2+, 3+), кобальта и никеля (2+). Фторидные, оксалатные, роданидные, цианидные комплексы железа. Берлинская лазурь. Стабилизация кобальта (3+) в комплексах с аммиаком, цианидом, нитритом. Пирофорные металлы. Получение ферратов в растворах. Безводные ферриты, ферраты, кобальтаты, никелаты. Ферриты типа шпинели. LiMO_2 (M = Co, Ni) и их использование в аккумуляторах. Безводные галогениды, сульфиды, карбонилы железа, кобальта, никеля. Основы черной металлургии. Чугун, сталь, их состав, свойства и получение.

10.10. Общая характеристика семейства платиновых элементов. Простые вещества, важнейшие соединения. Методы разделения смеси платиновых металлов. Трансвлияние и изомерия в квадратных и октаэдрических комплексах.

10.11. Общая характеристика элементов подгруппы меди. Простые вещества, оксиды, гидроксиды, важнейшие соли, комплексы с аммиаком, галогенидами, цианидом, тиосульфатом. Взаимодействие гидроксида меди (2+) с многоатомными спиртами и альдегидами. Основы черно-белой фотографии. Общие сведения о высокотемпературных сверхпроводниках - купратах.

10.12. Общая характеристика элементов подгруппы цинка. Простые вещества, оксиды, гидроксиды, важнейшие соли, комплексы с аммиаком, галогенидами, цианидом. Соединения диртути. Амидные и нитридные соединения ртути. Основание Миллона и его соли. Реактив Несслера.

10.13. Общая характеристика семейства лантаноидов. Понятие «редкоземельный элемент». Закономерности изменения атомных и ионных радиусов, энергии атомизации и восстановительных свойств простых веществ, относительной стабильности степеней окисления 2+, 3+, 4+, кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов, окраски солей с ростом заряда ядра. Вторичная периодичность. Важнейшие соли.

7.15. Общая характеристика подгруппы актиноидов. Общие сведения по радиохимии. Искусственное получение элементов. Разнообразие степеней окисления актиноидов. Простые вещества и оксиды. Катионные и анионные комплексы (на примере уранила и оксоуранатов).

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия (в трех томах). М., Изд. Центр «Академия». 2004 – 2005 - ISBN 5-7695-1446-9.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М., 2003. - 743 с. - ISBN 5-06-003363-5.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 1-3. - М., 1969.
4. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Ч. 1. - М., 1991. - 480 с. - ISBN 5-211-00906-1. Ч. 2. - М., 1994.
5. Третьяков Ю.Д. Твёрдофазные реакции. М. «Химия», 1978.360 с.

Дополнительная

1. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия.
2. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М., 1997. 140 с.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1 и 2. М., 1973. - 656 с. и 688 с.
4. Нестеров А.А., Пустовая Л.Е. Введение в теорию и практику синтеза оксидных фаз. Р.н/Д, 2008 – 182 с. ISBN 978-5-7880-443-2
5. Коган В.А., Луков В.В. Физическая химия Р.н/Д, 2006 – 256 с.- ISBN 5-7507-0285-5

МОДУЛЬ 2

ВВЕДЕНИЕ

Предмет аналитической химии. Место и роль аналитической химии среди других научных дисциплин. Аналитическая химия и аналитическая служба. Виды химического анализа: качественный и количественный изотопный, элементный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый; макро-, микро-, ультрамикрoанализ; локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный (полевой).

Химические, физические и биологические методы аналитической химии. Метод и методика. Основные характеристики методов и методик определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность, экспрессность.

РЕАКЦИИ И ПРОЦЕССЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Равновесные и неравновесные процессы. Роль термодинамического и кинетического аспектов химических реакций и процессов в химическом анализе. Общая схема равновесий в растворах (сольватация, ионизация, диссоциация, ионная и молекулярная ассоциация, полимеризация, поликонденсация частиц). Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, степень образования (молярная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов. Буферные системы.

Кислотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий в растворах и расплавах кислот и оснований. Свойства растворителей; их классификация. Константы кислотности и основности. Буферные растворы. Расчет pH растворов сильных и слабых кислот и оснований, амфолитов, смесей кислот или оснований, буферных смесей.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе: внутри- и внешнесферные, моно- и полиядерные, однородно- и смешаннолигандные, хелаты. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Использование кинетической устойчивости комплексов в химическом анализе. Примеры использования комплексов.

Окислительно-восстановительное равновесие. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы, их связь. Методы измерения потенциалов. Направление и константы равновесия окислительно-восстановительных реакций. Управление реакциями с помощью изменения концентраций реагирующих веществ, pH, конкурирующих реакций с окисленной и восстановленной формами. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции. Примеры аналитического использования.

Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость - твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Влияние температуры, ионной силы, конкурирующих реакций, природы растворителя, размеров частиц осадка, модификации осадка на растворимость. Использование этих факторов для оптимизации условий полного осаждения и растворения осадков, совместного осаждения и разделения ионов, образующих осадки, превращения одних малорастворимых соединений в другие. Кинетика образования осадков. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Зависимость структуры осадка от его индивидуальных свойств и условий осаждения. Коллоидные системы. Загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение). Виды и механизмы соосаждения; его положительная и отрицательная роль в химическом анализе. Условия получения чистых осадков.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Хелатный эффект.

Факторы, определяющие свойства хелатов. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов. Примеры применения органических реагентов в химическом анализе.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Роль химических методов анализа. Области применения. Достоинства и недостатки.

Гравиметрические методы

Методы осаждения и отгонки. Прямые и косвенные гравиметрические методы. Требования, предъявляемые к осаждаемой и гравиметрической формам. Выбор условий осаждения. Этапы определения. Важнейшие неорганические и органические осадители. Погрешности гравиметрического определения. Термогравиметрический анализ.

Титриметрические методы

Сущность и классификация методов. Выражение концентраций растворов в титриметрии. Расчет молярной массы эквивалента в разных методах титрования. Стандартные растворы. Первичные и вторичные стандартные растворы. Способы титрования. Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование в водных и неводных средах. Первичные стандартные растворы. Кривые титрования для одно- и многоосновных систем. Индикаторы. Индикаторные погрешности.

Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Индикаторные погрешности. Краткая характеристика различных методов.

Комплексометрическое титрование. Сущность метода. Использование аминокислот (комплексометрия). Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Индикаторные погрешности. Практическое использование.

Осадительное титрование. Сущность. Кривые титрования. Методы установления конечной точки титрования. Индикаторы.

Кинетические методы

Сущность методов. Индикаторная реакция и индикаторное вещество. Методы определения концентрации индикаторных веществ. Дифференциальный и интегральный варианты. Способы определения концентрации определяемого вещества по данным кинетических измерений. Каталитический и некаталитический варианты кинетических методов. Чувствительность, избирательность и точность методов, области применения.

Биохимические методы

Сущность методов. Ферментативные индикаторные реакции. Химическая природа и структура ферментов. Имобилизованные ферменты. Биосенсоры и ферментные электроды. Сущность иммунных методов. Методы регистрации аналитического сигнала в ферментативных и иммунных методах. Чувствительность, избирательность и точность методов. Области применения.

Электрохимические методы

Электрохимическая цепь и электрохимическая реакция. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Неравновесные явления в растворах электролитов. Поляризационная кривая. Классификация методов.

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Процессы, протекающие в растворе и на поверхности электрода. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Обратимые и необратимые электрохимические системы. Ионметрия. Мембранное равновесие и мембранный потенциал. Типы ионоселективных электродов и их характеристики. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами. Кривые титрования. Зависимость формы кривой и скачка потенциалов от различных факторов. Титрование в водных и неводных средах. Способы обнаружения конечной точки титрования.

Кулонометрия. Теоретические основы кулонометрического метода анализа и его классификация. Условия проведения кулонометрических измерений. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества. Определение электроактивных и электронеактивных компонентов. Способы электрогенерирования кулонометрических титрантов.

Вольтамперометрия. Явления поляризации и перенапряжения. Кривые поляризации. Обратимые и необратимые электродные процессы. Зависимость величины диффузионного тока от концентрации депольаризатора (уравнение Ильковича). Характеристики вольтамперограмм, используемые для изучения и определения органических и неорганических соединений. Современные варианты вольтамперометрии: импульсные (нормальный и дифференциальный), переменноточковый (с фазовой и временной селекцией аналитического сигнала), инверсионные (вольтамперометрия и хронопотенциометрия). Их особенности, Метрологические характеристики, возможности и ограничения методов. Амперометрическое титрование (кривые титрования, выбор потенциала, электроды). Особенности амперометрического титрования с одним и двумя поляризованными электродами; объекты анализа, характеристики метода.

Кондуктометрия. Прямая низкочастотная кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Использование кондуктометрических датчиков в хроматографии и других методах анализа.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Природа электромагнитного излучения. Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем. Основные характеристики излучения (частота, длина волны, волновое число). Вероятности энергетических переходов. Правило отбора, разрешенные и запрещенные переходы. Взаимосвязь основных характеристик спектральных линий с природой и количеством определяемого вещества (качественный и количественный спектральный анализ).

Методы атомной оптической спектроскопии

Атомные спектры эмиссии, поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Самопоглощение, ионизация. Аналитические линии. Зависимость аналитического сигнала от концентрации.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах. Характеристики пламен и их выбор. Физико-химические процессы в пламени. Индуктивно связанная плазма. Регистрация спектра. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам. Физические и химические помехи. Внутренний стандарт. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов. Примеры использования.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения (лампы с полым катодом, с высокочастотным разрядом). Пламенная атомизация. Электротермическая атомизация; типы электротермических атомизаторов. Помехи: химические и физические. Чувствительность и избирательность. Примеры использования.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия. Принцип метода. Способы возбуждения атомов (УФ излучение, лазер). Взаимное влияние элементов и устранение этих влияний. Практическое применение.

Методы рентгеновской и электронной спектроскопии

Методы рентгеноспектрального анализа: рентгеноэмиссионный, рентгенофлуоресцентный, рентгеноабсорбционный. Качественный и количественный анализ. Типы рентгеновских спектрометров. Сравнительная характеристика методов. Рентгеновская фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия. Основы методов. Возможности неразрушающего контроля. Метрологические характеристики, достоинства и ограничения методов. Области применения.

Методы молекулярной оптической спектроскопии

Молекулярные спектры поглощения, испускания. Основные законы светопоглощения и испускания. Рассеяние света. Поляризация и оптическая активность. Способы измерения аналитического сигнала.

Спектрофотометрия. Способы определения концентрации веществ. Производная и дифференциальная спектрофотометрия, возможности анализа многокомпонентных систем. Спектроскопия отражения. Метрологические характеристики, достоинства и ограничения методов. Практическое применение.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные характеристики люминесценции (спектры поглощения и возбуждения люминесценции, времена жизни возбужденных состояний, квантовый и энергетический выход люминесценции). Закономерности молекулярной люминесценции (закон Стокса-Ломмеля, правило Левшина, закон Вавилова). Тушение люминесценции. Качественный и количественный анализ. Метрологические характеристики. Области применения.

ИК- и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия.

Колесательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Методические особенности эксперимента. Особенности анализа проб в различном агрегатном состоянии. Метод Фурье-спектроскопии.

Другие методы. Нефелометрия и турбидиметрия. Фотоакустическая спектроскопия. Поляриметрия. Принципы методов и области применения.

Лазерная спектроскопия

Пути использования лазеров в анализе. Лазеры как источники атомизации и возбуждения. Лазерный флуоресцентный анализ. Методы лазерной спектроскопии: термолинзы и оптико-акустический.

Методы масс-спектроскопии

Способы масс-спектрального анализа, регистрация и интерпретация спектров. Качественный и количественный анализ. Метод изотопного разбавления. Хромато-масс-спектроскопия.

Резонансные спектроскопические методы

Методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Теоретические основы методов. Области применения. Классы соединений, пригодные для анализа методами ЭПР и ЯМР. Метрологические характеристики, ограничения методов.

Ядерно-физические и радиохимические методы

Элементарные частицы. Основные виды радиоактивного распада и ядерных излучений.

Активационный анализ. Нейтронно-активационный анализ. Активация заряженными частицами. Гамма-активационный анализ. Метрологические характеристики. Практическое применение.

Радиохимические методы: методы радиоактивных индикаторов и изотопного разбавления. Общая характеристика и применение.

Методы локального анализа и анализа поверхности

Классификация; физические основы. Достоинства и области применения. Особенности пробоотбора и пробоподготовки. Примеры использования.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Хроматографические методы

Принцип методов. Основные понятия. Классификация хроматографических методов по применяемым фазам, механизмам разделения и технике эксперимента. Методы получения хроматограмм (фронтальная, элюентная и вытеснительная хроматография). Эффективность и селективность хроматографического разделения. Концепция теоретических тарелок и ее недостатки. Уравнение Ван-Деемтера. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Способы осуществления хроматографического

процесса. Особенности хроматографических колонок. Способы элюирования веществ. Детекторы.

Газовая хроматография

Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография. Сущность метода. Изотермы адсорбции. Требования к газам-носителям и адсорбентам. Примеры используемых адсорбентов. Химическое и адсорбционное модифицирование поверхности адсорбента. Влияние температуры на удерживание и разделение. Газовая хроматография с программированным подъемом температуры. Детекторы. Примеры применения.

Газо-жидкостная хроматография. Принцип метода. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения. Примеры использования.

Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография. Сущность метода. Применение для идентификации веществ, для анализа сложных смесей, объектов окружающей среды.

Сверхкритическая флюидная хроматография. Сущность, особенности, применение.

Жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к неподвижной и подвижной фазам. Влияние природы и состава элюента на эффективность разделения. Разновидности метода в зависимости от полярности неподвижной фазы: нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Выбор условий разделения. Детекторы. Применение для анализа сложных смесей.

Ионообменная хроматография. Неорганические и органические ионообменники и их свойства. Комплексообразующие ионообменники. Кинетика и селективность ионного обмена. Влияние природы и состава элюента на селективность разделения веществ. Примеры применения.

Ионная хроматография. Особенности метода. Двухколоночный и одноколоночный варианты метода. Сорбенты. Детекторы. Области использования.

Ион-парная хроматография. Принцип метода. Роль неподвижной фазы и вводимого в элюент противоиона. Области применения.

Аффинная хроматография. Специфика метода, применяемые адсорбенты. Условия проведения процесса разделения. Области применения.

Эксклюзионная хроматография. Особенности механизма удерживания молекул. Характеристики сорбентов и подвижных фаз. Возможности и примеры применения. Гель-хроматография. Области применения.

Плоскостная хроматография. Сущность метода и области применения.

Другие методы разделения и концентрирования

Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Классификация методов разделения и концентрирования. Термодинамические и кинетические характеристики разделения и концентрирования. Количественные характеристики разделения и концентрирования: коэффициент распределения, степень извлечения, коэффициенты разделения и концентрирования. Сочетание разделения и концентрирования с методами определения. Принципы выбора метода.

Сорбционные методы. Классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса, геометрическим признакам неподвижной фазы. Количественное описание сорбционных процессов. Сорбенты.

Экстракция как процесс и метод, ее значение в аналитической практике. Сущность метода. Закон распределения. Основные количественные характеристики. Способы осуществления экстракции. Требования к экстрагентам и растворителям. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в

экстракции. Основные направления использования экстракции в аналитической химии. Сочетание экстракции с методами определения.

Осаждение и соосаждение.

Электрохимические методы. Классификация. Электровыделение, цементация, электрофорез, изотахофорез.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Сущность методов, их преимущества и ограничения. Индикаторные организмы, их типы. Аналитический сигнал и способы его регистрации. Определение физиологически неактивных соединений (химико-биологические методы). Метрологические характеристики. Области применения.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Аналитический сигнал. Способы представления зависимости аналитический сигнал – содержание определяемого компонента. Погрешности, их классификация, основные источники погрешностей. Систематические погрешности в химическом анализе. Правильность и способы проверки правильности. Законы сложения погрешностей. Релятивизация, контрольный опыт. Рандомизация. Случайные погрешности в химическом анализе. Генеральная и выборочная совокупности результатов химического анализа. Закон нормального распределения результатов анализа, его проверка. Статистика малых выборок. Воспроизводимость. Статистические критерии: математическое ожидание (генеральное среднее) и генеральная дисперсия случайной величины, выборочное среднее, дисперсия, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, доверительная вероятность и доверительный интервал. Сравнение двух дисперсий. Сравнение двух средних результатов (критерий Стьюдента) химического анализа. Чувствительность, способы ее выражения. Коэффициент чувствительности, предел обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний, их статистическая оценка. Применение дисперсионного анализа для оценки погрешностей отдельных стадий и операций химического анализа. Применение регрессионного анализа для построения градуировочных зависимостей. Нахождение содержания вещества по градуировочной зависимости, статистическая оценка результата. Математическое планирование и оптимизация аналитического эксперимента с использованием дисперсионного и многомерного регрессионного анализа. Стандартные образцы. Аттестация и стандартизация методик. Аккредитация аналитических лабораторий.

Компьютерные методы в аналитической химии

Применение ЭВМ в аналитической химии. Многомерные данные в химическом анализе. Первичная обработка данных. Коррелированные данные; понятие об анализе главных компонент (факторном анализе). Многомерные регрессия и градуировка. Понятие о методах классификации и распознавания образов, кластерном анализе. Построение и использование нелинейных градуировочных зависимостей. Фурье-преобразование, его использование для фильтрации шумов и снижения пределов обнаружения. Расчеты химических равновесий.

Автоматизация анализа

Автоматизация лабораторного анализа и производственного контроля; периодического, дискретного анализа и непрерывного анализа в потоке. Автоматизированные приборы, системы и комплексы, автоматы-анализаторы для лабораторного и производственного анализа, роботы. Примеры современных высокоэффективных аналитических приборов-автоматов. Проточно-инжекционный анализ.

АНАЛИЗ КОНКРЕТНЫХ ОБЪЕКТОВ

Основные этапы анализа

Выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка пробы (разложение, разделение, концентрирование и другие операции), получение аналитической формы, измерение аналитического сигнала, обработка результатов измерений.

Пробоотбор и пробоподготовка

Представительность пробы. Генеральная, лабораторная и анализируемая пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава; проб твердых, жидких и газообразных веществ; токсичных и радиоактивных проб. Перевод пробы в форму, удобную для анализа (растворение в щелочах и кислотах, термическое разложение: сплавление, спекание; разложение под давлением; микроволновое разложение).

Основные объекты анализа

Анализ геологических объектов (силикатов, карбонатов, фосфатов, железных и полиметаллических руд). Анализ черных, цветных, редких, благородных металлов и их сплавов - **продуктов металлургической промышленности**. Определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов в **материалах атомной промышленности**. **Анализ неорганических веществ** (минеральных удобрений, неорганических веществ высокой чистоты).

Анализ органических веществ (природных и синтетических; элементоорганических, полимеров, белков, жиров, углеводов продуктов нефтепереработки,; пестицидов). Элементный, молекулярный и функциональный анализ органических веществ. Химические и физические методы функционального анализа. Молекулярный анализ органических объектов.

Анализ биологических и медицинских объектов. Санитарно-гигиенический контроль. Клинический анализ.

Анализ пищевых продуктов.

Определение основных компонентов и примесей.

Анализ объектов окружающей среды (воды, воздуха, почвы, донных отложений, флоры). Основные источники загрязнений и основные загрязнители; методы их определения. Определение суммарных показателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

Анализ специальных объектов: токсичные и радиоактивные, взрывчатые и легковоспламеняющиеся вещества, газы, космические и археологические объекты.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Основы аналитической химии. Учебник для вузов. В 2-х кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн. 2. Методы химического анализа. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2004. 361 с., 503 с.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2001. 463 с.
3. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Учебное пособие для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2002. 412 с.
4. У. Кунце, Г. Шведт. Основы качественного и количественного анализа. Пер. с нем. М.: Мир. 1997.
5. А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий __Е5н. Аналитическая химия. В 2-х книгах. М.: Химия. 1990.
6. Г. Юинг. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
7. К.Дерффель. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир. 1994.
8. Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. Концентрирование следов элементов. М.: Наука. 1988.
9. Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия. 1991.
10. Ю.Тельдеш. Радиоаналитическая химия. Пер. со словац. М.: Энергоатомиздат. 1987.
11. Бёккер Ю. Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
12. Кристиан Г. Аналитическая химия. В 2 т. / Г. Кристиан. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009. – Т.2. – 504 с.

13. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.

Дополнительная

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир. 2004.
2. Ф. Сабадвари, А. Робинсон. История аналитической химии. Пер. с англ. М.: Мир. 1984.
3. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир. 1979.
4. К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия. 1990.
5. Д. Перес-Бендито, М. Сильва. Кинетические методы в аналитической химии. М.: Мир. 1991.
6. Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия. 1983.
7. Д.О. Горелик, Л.А. Конопелько, Э.Д. Панков. Экологический мониторинг. В 2-х томах. С.-Петербург. Крисмас. 1998.
8. М. Отто. Современные методы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с нем. и под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера. Т.1. 2003. Т.2. 2004.
9. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Глинская И.В. Методы пробоотбора и пробоподготовки. Курс лекций. Изд-во МИСиС. 2001
10. NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 05). NIST, June 2005.

МОДУЛЬ 3

Тема 1. Некоторые теоретические принципы органической химии.

Типы и свойства валентных связей в органических соединениях; полярность и поляризуемость связей. Ионные, ковалентные, донорно-акцепторные и электронодефицитные связи. Валентные состояния атома углерода: тетраэдрическая, тригональная и дигональная гибридизация. Соединения двухвалентного и гипервалентного углерода. Длины основных типов углерод-углеродных связей. Теория отталкивания электронных пар валентных оболочек и предсказание геометрии простых молекул. Энергии связей и закономерности ее изменения.

Электронные эффекты: σ - и π -индукционные эффекты, эффекты сопряжения, сверхсопряжения, индуктомерный и электромерный. Эффект поля. Теория мезомерии и теория резонанса. Основные типы заместителей с точки зрения их электронного эффекта. Основные типы невалентных взаимодействий: электростатические, водородная связь, молекулярные комплексы. Гидрофобные силы.

Кислотно-основные свойства органических соединений: определение кислот и оснований, константы ионизации, шкала рКа. Факторы, влияющие на кислотно-основные свойства органических веществ.

Корреляционный анализ и принцип линейности свободных энергий. Уравнение Гаммета и σ -константы заместителей. Реакционная константа.

Основы квантовой химии. Основные положения метода молекулярных орбиталей. Метод Хюккеля. Построение векового определителя. Характеристика интегралов перекрывания, резонансного и кулоновского. Расчет коэффициентов МО. Понятие о теории возмущений. Основные индексы реакционной способности: электронные плотности, порядки связей, граничные электронные плотности, энергии локализации, свободные валентности. Расчет энергии резонанса.

Классификация органических реакций.

Тема 2. Алканы.

Номенклатура и изомерия. Физические свойства, геометрия и конформации. Проекция Ньюмена. Распространение алканов в природе. Нефть и основные продукты ее

переработки. Способы получения алканов (промышленные и лабораторные). Химические свойства. Окисление алканов и расчет теплоты сгорания. Галогенирование и расчет энергетики реакции.

Тема 3. *Стереизомерия алифатических соединений.*

Конфигурация и энантиомеры. Элементы симметрии молекул. Хиральность атома и молекулы. Оптическая активность. Проекция Фишера. Относительная и абсолютная конфигурация. R,S-Система и правила Кана-Ингольда-Прелога.

Тема 4. *Галогеналканы.*

Нуклеофильное замещение галогена. S_N2-механизм нуклеофильного замещения. Вальденовское обращение. S_N1-Механизм. Факторы, определяющие тип механизма нуклеофильного замещения. Карбокатионы и их относительная устойчивость. Резонансно-стабилизированные карбокатионы. Реакции элиминирования в галогеналканах. E2 и E1 – механизмы. Правило Зайцева. Металлоорганические соединения и природа связи углерод-металл. Реактивы Гриньяра и их строение. Методы получения металлоорганических соединений.

Тема 5. *Одноатомные спирты.*

Гомологический ряд спиртов, номенклатура. Физические свойства. Методы получения. Химические свойства спиртов. Сложные эфиры минеральных кислот. Амилнитрит, диметилсульфат и их использование в органическом синтезе. Простые эфиры: получение и свойства. Соли Мейервейна. Характеристика важнейших спиртов (метанол и этанол), промышленные методы их получения, биологические свойства, применение.

Тема 6. *Альдегиды и кетоны.*

Основные представители и номенклатура. Способы получения. Электронное строение группы С=О. Реакции присоединения по карбонильной группе. Ацетали и полуацетали. Реакции присоединения-отщепления в ряду кетонов и альдегидов. Замена карбонильного кислорода на водород (метод Клеменсена и реакция Кижнера-Вольфа). Окисление альдегидов и кетонов. Реакция Канниццаро. Замещение карбонильного кислорода на галоген. Полимеризация альдегидов. Реакции α-метиленового звена альдегидов и кетонов. Резонансно-стабилизированные карбанионы. Кето-енольная таутомерия. Альдольная и кротоновая конденсации. Галогенирование альдегидов и кетонов. Галоформное расщепление. Применение альдегидов и кетонов.

Тема 7. *Карбоновые кислоты и их производные.*

Важнейшие представители и номенклатура. Физические свойства. Методы получения. Соли карбоновых кислот, мыла. Сложные эфиры и реакция этерификации. Амиды кислот: получение, механизм гидролиза. Галогенангидриды и ангидриды кислот: получение и реакции. Кетен. Нитрилы: получение и свойства. Общее представление об ортоэфирах, гидразидах и азидах карбоновых кислот. Сравнительная ацилирующая способность производных карбоновых кислот. Восстановление, окисление и галогенирование карбоновых кислот.

Тема 8. *Азотистые соединения жирного ряда.*

Алкиламины. Номенклатура. Физические свойства. Основность и NH-кислотность. Стереохимия азота. Способы получения. Расщепление амидов по Гофману. Химические свойства алкиламинов. Общие представления об изонитрилах.

Нитросоединения. Строение нитрогруппы. Номенклатура. Способы получения. Таутомерия, реакции по α-метиленовому звену.

Диазосоединения. Диазометан: строение и синтез. Диазометан как метилирующий агент. Реакция Арндта-Эйстерта. Перегруппировка ацилкарбенов (п. Вольфа) и ее сопоставление с перегруппировкой ацилнитренов (п. Курциуса).

Тема 9. *Органические соединения серы и фосфора.*

Сероорганические соединения. Номенклатура и типы сероорганических соединений. Тиолы: физические свойства, кислотность, методы получения, реакции. Образование сульфидов и дисульфидов. Окисление сульфидов: сульфоксиды и сульфоны.

Диметилсульфоксид и его значение в органической химии. Получение алкилсульфокислот. Илиды серы. Участие 3d-орбиталей серы в образовании валентных связей как причина распространенности четырех и шестикоординированной серы.

Фосфорорганические соединения. Фосфорорганические соединения как формальные производные фосфина PH_3 и фосфорана PH_5 . Роль 3d-орбиталей фосфора в образовании валентных связей. Кислородные кислоты фосфора и их строение. Повышенная стабильность фосфорильной группы $\text{P}=\text{O}$. Общая характеристика трехвалентного фосфора: основность, нуклеофильность, легкость окисления. Реакция Арбузова и реакция Виттига. Понятие об илидах фосфора. Значение фосфорорганических соединений.

Тема 10. Алкены.

Номенклатура. Геометрическая изомерия и E,Z-номенклатура. Физические свойства. Относительная устойчивость алкенов в зависимости от положения двойной связи. Основные лабораторные и промышленные методы синтеза. Химические свойства. Каталитическое гидрирование, его механизм, типы катализаторов. Механизм присоединения галогенов к двойной связи. Присоединение воды, галогеноводородов, хлорноватистой кислоты. Случаи отклонения от правила Марковникова. Аллильное замещение. Реакции окисления алкенов, озонолиз. Изомеризация алкенов. Понятие о полимеризации и оксосинтезе.

Тема 11. Алкины.

Номенклатура. Способы получения. Химические свойства: $\text{C}\equiv\text{N}$ -кислотность, реакции присоединения воды, кислот, спиртов, галогенов, реакции с альдегидами и кетонами; реакции восстановления, окисления, полимеризации.

Тема 12. Диеновые углеводороды.

Типы диеновых углеводородов. Получение 1,3-диенов: синтез 1,3-бутадиена по Лебедеву и Реппе, получение изопрена по Фаворскому. Реакции 1,3-диенов: ионное присоединение брома и его механизм, присоединение галогеноводородов, полимеризация. Натуральный каучук, гуттаперча, неопрен, вулканизация каучука. Реакция Дильса-Альдера. Общее представление о терпенах и феромонах.

Тема 13. Производные непредельных углеводородов.

Галогенпроизводные. Сопоставление подвижности галогена в хлористом виниле и хлористом аллиле. Получение винилхлорида и аллилхлорида. Поливинилхлорид, тефлон и их применение.

Непредельные спирты. Правило Эльтекова-Эрленмейера. Поливинилацетат. Алкилвиниловые эфиры. Получение пропаргилового спирта и 1,4-бутиндиола.

Непредельные альдегиды и кетоны. Синтезы акролеина (из глицерина, пропилена, ацетальдегида). Образование кротонового и сорбинового альдегидов, метилвинилкетона, окиси мезитила. Явление винилологии.

Непредельные кислоты. Акриловая, метакриловая и кротоновая кислоты, методы их получения. Олеиновая и линолевая кислоты и их значение в процессах жизнедеятельности. Метилметакрилат, органическое "стекло". Реакция электрофильного и нуклеофильного присоединения к непредельным альдегидам, кетонам и кислотам. Реакция цианэтилирования.

Тема 14. Многоатомные спирты.

Номенклатура диолов. Физические свойства. Получение диолов, в том числе пинаконов. Химические свойства диолов. Пинаколиновая перегруппировка. Окись этилена: получение и свойства. Целлозольвы, диэтиленгликоль. Глицерин: получение и основные свойства. Жиры.

Тема 15. Двухосновные кислоты.

Номенклатура и основные представители. Физические свойства, тенденции изменения констант ионизации. Получение и химические свойства. Янтарный ангидрид, сукцинимид, N-бромсукцинимид и его применение в органическом синтезе. Натриймалоновый эфир и синтезы на его основе. Малеиновая и фумаровая кислоты (сравнительная характеристика).

Тема 16. Оксикислоты.

Номенклатура и типы оксикислот. Методы получения α - и β -оксикислот. Синтез γ - и ω -оксикислот из лактонов. Химические свойства оксикислот. Отношение к нагреванию. γ -Бутиролактон и его свойства. Значение оксикислот и их распространение в природе. Стереои́зомерия винных кислот и других соединений с двумя асимметрическими атомами углерода. Диастереомеры, эритро- и трео-формы. Оптическое расщепление. Производные угольной кислоты: фосген, хлоругольный эфир, мочеви́на, тиомочеви́на, карбаминовая кислота. Уретаны и полиуретаны. Циановая кислота. Изоцианаты.

Тема 17. Кетонокислоты.

Типы кетонокислот и их важнейшие представители. Ацетоуксусный эфир: получение, таутомерия, реакционная способность. Реакции кетонного и кислотного расщепления производных ацетоуксусного эфира и их значение в органическом синтезе.

Тема 18. Аминокислоты и белки.

Типы аминокислот, номенклатура, оптическая активность. Важнейшие представители α -аминокислот. Методы получения α -аминокислот: аммонолиз α -галогенкарбоновых кислот, синтез Штреккера, получение из малонового эфира. Синтез β -аминокислот. Химические свойства: этерификация, ацилирование, действие азотистой кислоты. Отношение α -, β - и γ -аминокислот к нагреванию. Пептиды: номенклатура, методы синтеза. Общее представление о твердофазном синтезе полипептидов. Понятие о белках и их значение в природе.

Тема 19. Циклоалканы.

Номенклатура и типы циклоалканов. Стереохимия циклопропана, циклопентана и циклобутана. Конформации циклогексана и их относительная устойчивость. Стереохимия замещенных циклоалканов (общее представление).

Методы получения циклоалканов: из дигалогеналканов, присоединение карбенов к непредельным соединениям, пиразолиновый метод, пиролиз кальциевых солей двухосновных кислот, реакция Дикмана, реакция Дильса-Альдера, гидрирование ароматических соединений, из натриймалонового эфира.

Свойства циклоалканов. Напряжение колец, теплоты сгорания, реакции циклопропана. Перегруппировка Демьянова; каталитическая изомеризация. Циклогексанон и капролакта́м (получение и значение).

Циклоалканы в природе. Общее представление о половых гормонах, холестерине.

Тема 20. Ароматические углеводороды (арены).

Типы аренов, номенклатура. Промышленные источники получения. Физические свойства, применение. История открытия бензола и установление его структуры. Современные представления о строении бензола. Правило Хюккеля и основные типы ароматических и антиароматических систем. Индексы (критерии) ароматичности. Принципиальные особенности реакционной способности бензола и его гомологов.

Реакции электрофильного замещения. π - и σ -Комплексы, кривые потенциальной энергии, порядок реакции, катализаторы и характер их действия. Общее рассмотрение механизма реакций галогенирования, нитрования, алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу. Сульфирование и сульфохлорирование. Сульфониламиды: получение и значение. Правила ориентации в монозамещенных бензола. Типы орто-пара и мета-ориентантов, механизм их электронного влияния. Факторы, определяющие устойчивость σ -комплексов. Ориентация электрофильного замещения в дизамещенных бензола, примеры согласованной и несогласованной ориентации. Использование ориентирующего влияния заместителей для решения синтетических задач.

Замещение в боковую цепь, окисление боковой цепи. Реакции окисления и восстановления бензольного кольца.

Тема 21. Фенолы и хиноны.

Фенолы. Номенклатура, значение, распространение. Способы получения. Кислотные свойства фенолов. Реакции по кислороду (алкилирование и ацилирование). Перегруппировка Кляйзена. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование,

ацилирование. Перегруппировка Фриса. Нитрование. Пикриновая кислота: получение, свойства, применение. Реакции Кольбе и Реймера-Тимана. Феноло-формальдегидные смолы.

Двух- и трехатомные фенолы. Представление о катехоламинах. Получение двух- и трехатомных фенолов и их реакции.

Хиноны. Номенклатура и типы, распространение в природе. Химические свойства и получение.

Тема 22. *Ароматические альдегиды и кетоны.*

Альдегиды: важнейшие представители, распространение в природе. Получение. Реакция Вильсмайера. Химические свойства: окисление, образование азометинов, реакция Канниццаро, бензоиновая конденсация, реакция Перкина.

Кетоны: основные представители. Получение с помощью реакций Фриделя-Крафтса и Губена-Гёша. Важнейшие реакции. ω -Галогенацетофеноны и халконы (общие представления).

Тема 23. *Ароматические карбоновые кислоты.*

Основные представители и значение. Общие методы получения, химические свойства. Перекись бензоила и ее применение.

Дикарбоновые кислоты, важнейшие реакции. Фтальимид и синтез Габриэля. Полиэтилентерефталат. Фенолоксилены. Салициловая кислота: получение, свойства, применение.

Ароматические аминокислоты. *p*-Аминобензойная кислота и лекарственные препараты на ее основе. Сульфаниламиды как антагонисты *n*-аминобензойной кислоты.

Тема 24. *Ариламины и другие ароматические азотсодержащие соединения.*

Типы ароматических соединений азота, их синтетическое и промышленное значение. Реакции восстановления нитросоединений в кислой, нейтральной и основной среде. Получение ариламинов, фенилгидроксиламина, нитрозобензола, азоксибензола, азобензола. Нитрозирование ароматических соединений. Свойства нитрозоаренов. Синтез гидразобензола и бензидина. Бензидиновая перегруппировка.

Получение ариламинов из галогенаренов. Механизм S_N2Ar и его общие закономерности. Ариновый механизм ароматического нуклеофильного замещения. Дегидробензол: электронное строение, доказательства образования, включая перехват с помощью ловушек.

Свойства ариламинов. Основность и NH-кислотность. Алкилирование и ацилирование аминогруппы. Электрофильное замещение в ариламинах: галогенирование, сульфирование, нитрование. Методы защиты аминогруппы.

Реакция диазотирования ариламинов. Строение солей диазония, факторы, определяющие их устойчивость. Реакции солей диазония с активными нуклеофилами (гидроксил- и цианид-анионы). Обменные реакции диазониевой группы. Реакция Зандмейера, реакция Шимана. Замена диазониевой группы на гидроксил, тио и дитиогруппы, атом водорода. Восстановление солей диазония до арилгидразинов.

Реакция азосочетания. Примеры азокрасителей. Диазоаминосоединения.

Тема 25. *Многоядерные ароматические соединения.*

Типы многоядерных аренов. Дифенил: методы получения, геометрия, атропоизомерия производных, направленность реакций электрофильного замещения. Дифенилметан и трифенилметан: методы получения, СН-кислотность, стабильность карбанионов. Свободные радикалы трифенилметильного ряда: история открытия, устойчивость, методы получения, свойства.

Трифенилметановые красители. Фенолфталеин, флуоресцеин, эозин.

Нафталин. Электронная структура, длины кольцевых связей, ароматичность. Реакции окисления и восстановления. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование. Нафтолы и нафтиламины: получение и свойства.

Антрацен и фенантрен. Электронное строение и ароматичность. Относительная активность различных положений в реакциях электрофильного замещения. Антрахинон и

фенантренхинон. Антрахиноновые красители (общее представление). Ализарин и протравное крашение.

Тема 26. Основы теории цветности.

Природа цветоощущения. Шкала цветов. Спектры поглощения и физическая сущность поглощения веществом света. Типы электронных переходов. Факторы, определяющие цвет вещества. Хромофоры и ауксохромы. Галохромия, сольватохромия, фотохромия, термохромия. Комплексы с переносом заряда. Типы красителей и способы крашения.

Тема 27. Гетероциклические соединения.

Определение. Классификация гетероциклов в зависимости от степени насыщенности, размера кольца и типа гетероатома. Гетероатомы пиридинового, пиррольного и борепинового типа. Семейства азинов, азолов и пятичленных ароматических гетероциклов с одним гетероатомом. Конденсированные и мостиковые гетероциклы. Общее понятие о макрогетероциклах (порфиновая система и краун-эфиры). Общее представление о номенклатуре гетероциклов.

Синтез гетероциклов. Общие принципы. Примеры реакций получения трех-, четырех-, пяти-, шести- и семичленных гетероциклов. Реакции циклизации: синтез пирролов, фуранов и тиофенов по методу Пааля-Кнорра, получение индолов по Фишеру, синтез пиридинов по Ганчу, хинолинов по Скраупу, синтез бензимидазола и других конденсированных имидазольных систем из орто-диаминоаренов. Реакции циклоприсоединения: получение пиридинов из оксазолов, пиридазинов из тетразинов, синтез пиразолов, изоксазолов и 1,2,3-триазолов через реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к алкинам. Реакции рециклизации: получение пиридинов из солей пирилия. Внедрение нитренов в кратные связи как метод получения трех- и семичленных гетероциклов.

Реакционная способность гетероциклов (важнейшие особенности). Распределение электронной плотности в гетероароматических молекулах и деление гетероциклов на π -избыточные, π -дефицитные и π -амфотерные.

Кислотно-основные свойства азотистых гетероциклов (пиридин, пиррол, имидазол). Реакции по гетероатомам азота (протонирование-депротонирование, алкилирование, ацилирование, N-окисление). Реакции π -дефицитных гетероциклов с нуклеофилами (на примере пиридина и солей пиридиния). Реакции π -избыточных гетероциклов с электрофилами (на примере пиррола, фурана и тиофена). Реакции π -амфотерных гетероциклов по атомам углерода (на примере имидазола и бензимидазола). Поведение гетероароматических систем в реакциях восстановления-окисления. Соли пиридиния и 1,4-дигидропиридины.

Таутомерия гетероциклических соединений: типы таутомерных систем, механизмы таутомерии. Аннулярная и аннулярно-групповая таутомерия. Значение гетероциклов в природе, медицине и народном хозяйстве.

Тема 28. Органические реакции, катализируемые переходными металлами.

Общие закономерности образования C-C связей: энергетика реакций, активация реагентов.

Переходные металлы и комплексы с их участием. Особенности строения электронной оболочки переходных металлов. Типы лигандов и комплексов переходных металлов. Формальный заряд и формальная степень окисления. Типы реакций органических комплексов переходных металлов (трансметаллирование, лигандный обмен, окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, внутримолекулярные реакции внедрения и цис-элиминирования алкена, нуклеофильная атака на лиганды, координированные с переходными металлами).

Реакция Хека (субстраты, катализаторы, механизм, селективность, примеры). Реакция Соногаширы.

Реакции перекрестного сочетания (механизм, общие закономерности). Реакция Сузуки (синтез борорганических реагентов, субстраты, катализаторы, примеры). Реакция Стилле.

Тема 29. Основы спектроскопии.

УФ спектроскопия. Типы электронных переходов и законы поглощения света веществом. Поглощение сопряженных хромофоров и ароматических соединений.

ИК спектроскопия. Интенсивность и характеристичность полос поглощения. Зависимость частоты колебаний от массы атомов и кратности связи. Основные области ИК спектра Частоты колебаний основных функциональных групп (C=O, OH, NH₂, NHR, C=C, C≡C, C≡N, NO₂, ароматическое кольцо).

ЯМР спектроскопия. Сущность метода ЯМР и условие резонанса. Зависимость химического сдвига от гибридизации атома углерода, электронных эффектов заместителей, pH среды и других факторов. Мультиплетность сигналов ЯМР и свойства КССВ. Способы упрощения спектров.

Масс-спектроскопия. Основные закономерности фрагментации молекулярного иона. Анализ области молекулярного иона в масс-спектре, изотопные пики.

Рекомендуемая литература.

1. Основная литература.

1. Ю.С. Шабаров. *Органическая химия*. В двух томах, М., "Химия", 1994.
2. О.Я. Нейланд. *Органическая химия*. М., "Высшая школа", 1990.
3. Дж. Марч. *Органическая химия*. В четырех томах. М., "Мир", 1987-1988.
4. Дж. Робертс, М. Касерио. *Основы органической химии*. В двух томах, М., "Мир", 1968 (1-ое издание), 1978 (2-ое издание).
5. Р. Морисон, Р. Бойд. *Органическая химия*. М., "Мир", 1974.
6. А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. *Начала органической химии*. В двух томах, М., "Химия", 1969-1970.
7. А.Ф. Пожарский. *Теоретические основы химии гетероциклов*. Москва, Химия, 1985.
8. А.Л. Казицина, Н.Б. Куплетская. *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*, М., МГУ, 1979.

2. Дополнительная литература.

9. Методическое пособие А.Ф. Пожарского и А.В. Гулевской «*Новые реакции образования углерод-углеродных связей, катализируемые переходными металлами*», Ростов-на-Дону, 2000, 52 сс.
10. Л.С. Эфрос, М.В. Горелик. *Химия и технология промежуточных продуктов*. Л., "Химия", 1982 (1-ое изд.), 1992 (2-ое изд.).
11. *Общая органическая химия*. Под ред. Д. Бартона и Д. Оллиса. Пер. с англ. В двенадцати томах. М., "Химия", 1981-1986.
12. А. Терней. *Современная органическая химия*. В двух томах, М., "Мир", 1981.
13. Ф. Кери, Р. Сандберг. *Углубленный курс органической химии*. В двух томах, М., "Химия", 1981.
14. К.Д. Неницеску. *Органическая химия*. В двух томах. М., "ИЛ", 1962.
15. А.Ф. Pozharskii, A.R. Katritzky, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2-nd edition, Pergamon, Amsterdam, 2000.
16. А.Ф. Пожарский, А.Т. Солдатенков, *Молекулы-перстни*, Москва, Химия, 1993.
17. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2001.
18. Т.Джилкрист. *Химия гетероциклических соединений*, Москва, Мир, 1996.

МОДУЛЬ 4

Избранные разделы общего курса «Физическая химия»

ВВЕДЕНИЕ

Роль физической химии в развитии современной химической технологии. Характер донаучных химических знаний и зарождение физической химии в основополагающих трудах М.В. Ломоносова. Предмет и значение физической химии; ее место в ряду естественных наук. Основные этапы развития физической химии. Разделы физической химии. Методы исследования.

1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Понятие о системе. Основные понятия термодинамики. Закон сохранения энергии при ее превращениях. Природа теплоты и работы. Эквивалентность теплоты и работы. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики, его формулировка и аналитические выражения. Уравнение состояния. Термические и калорические коэффициенты. Политропный процесс и основные термодинамические процессы. Интенсивные и экстенсивные свойства. Потенциалы и координаты состояния. Цикл Карно. Теплоемкость. Нулевой закон термодинамики. Самопроизвольные и вынужденные процессы, равновесные и неравновесные процессы. Второй закон термодинамики и его формулировки. Принцип адиабатической недостижимости Каратеодори. Энтропия. Принцип существования и возрастания энтропии. Возможность, направление и результат процесса. Статистический характер энтропии и границы применимости второго начала термодинамики. Идея "тепловой смерти" Вселенной и ее несостоятельность. Уравнение Больцмана. Применение второго закона термодинамики к экзотермическим системам. Термодинамические потенциалы. Характеристические функции: внутренняя энергия, энтальпия, изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы. Уравнение максимальной работы (Гиббса-Гельмгольца). Общие условия термодинамического равновесия. Термодинамическое обоснование принципа подвижного равновесия Ле-Шателье-Брауна.

Фазовые превращения индивидуальных веществ. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса, его дифференциальные и интегральные формы.

Понятия о фазовых переходах второго рода.

2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Признаки равновесия. Гетерогенная система и гетерогенное равновесие. Химический потенциал. Фазы, число компонентов и число термодинамических степеней свободы равновесной гетерогенной системы. Условия равновесия гетерогенной системы.

Основы физико-химического анализа; диаграммы состав-свойства. Термический анализ. Учение Н.С. Курнакова о сингулярных точках. Трехкомпонентные системы. Общая характеристика трехкомпонентных систем.

Термодинамические характеристики химических реакций. Энтальпийный и энтропийный факторы. Понятие о химической постоянной реакции.

Гомогенное равновесие. Закон гомогенного равновесия - закон действующих масс. Максимальная работа (изменение изохорного потенциала) и максимальная полезная работа (изменение изобарного потенциала) равновесной изотермической химической реакции. Уравнение изотермы реакции. Стандартные изобарный и изохорный потенциалы химических реакций и связь их с константами равновесия. Применение закона действующих масс к гетерогенным системам. Влияние температуры на равновесие. Изменение изобарного и изохорного потенциала при химических реакциях как функция температуры. Зависимость константы равновесия от температуры. Изобара и изохора Вант-Гоффа. Равновесие в растворах.

Элементы статистической термодинамики, общие представления.

3. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

Растворы: определение понятия и классификация. Молекулярная структура жидкостей и растворов. Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема и Дюгема-Маргулеса. Давление насыщенного пара растворов. Закон Рауля и его термодинамическое обоснование. Идеальные растворы. Отклонение от законов идеальных растворов; активность. Предельно-разбавленные растворы. Законы Д.П. Коновалова и их термодинамическое обоснование. Азеотропные растворы. Растворимость твердых веществ в жидкостях. Понижение температуры кипения растворов нелетучих веществ (эбулиометрия). Осмотическое давление растворов. Уравнение для осмотического давления идеальных и предельно-разбавленных растворов.

4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скорость реакций в газах и растворах. Основной постулат химической кинетики. Понятие о порядке и молекулярности реакций. Элементарные моно-, би-, и тримолекулярные реакции. Односторонние реакции нулевого, первого, второго и третьего порядка. Определение порядка реакций. Сложные реакции (обратимые, параллельные и последовательные).

Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса, его термодинамический вывод. Энергия активации и ее определение на основе экспериментальных данных.

Теория активного комплекса. Поверхности потенциальной энергии. Свойства активного комплекса. Статистический расчет константы скорости. Термодинамический аспект теории активного комплекса. Энергия Гиббса и энтропия активности. Сравнение теорий столкновений и активного комплекса. Истолкование стерического множителя.

Фотохимические реакции. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход.

Реакция с участием свободных атомов и радикалов. Цепные реакции. Метод стационарности Боденштейна. Теория простых и разветвленных цепей Н.Н. Семенова. Теория взрывов и воспламенений. Тепловой взрыв.

Представление о реакциях в твердых телах (теплохимические реакции).

5. КАТАЛИЗ

Роль катализа в современной химической технологии. Общие принципы катализа (неизменность положения равновесия, участие и избирательность действия). Классификация каталитических процессов. Гомогенный катализ. Механизм и кинетика гомогенно-каталитических

реакций. Автокатализ. Кислотно-основной катализ. Влияние ионной силы раствора.

Гетерогенный катализ. Роль адсорбции в гетерогенно-каталитических реакциях. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Кажущаяся энергия активации. Роль диффузии. Кинетическая и диффузионная области гетерогенного процесса. Вывод кинетических уравнений. Представление об активных центрах. Роль неоднородности поверхности в катализе и ее учет. Теория мультиплетов. Теория ансамблей.

II. Избранные разделы специального курса “Теория строения координационных соединений”

Абстрактная теория групп. Понятие группы, основные свойства групп. Сопряженные элементы. Классы элементов. Разбиение элементов группы на подгруппы и классы. Представления групп и основные их свойства. Приводимые и неприводимые представления. Таблицы характеров неприводимых представлений точечных групп симметрии. Вырожденные представления. Разложение приводимых представлений на неприводимые компоненты.

Симметрия молекулярных систем. Элементы симметрии (поворотная, зеркально-поворотная ось, плоскость симметрии, трансляция). Преобразования координат, Операции симметрии ядерной конфигурации молекулы. Матричная запись операций симметрии. Точечные группы симметрии. Общие свойства симметрии волновых функций и

потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний молекул по симметрий. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей.

Использование теории групп для построения симметризованных орбиталей.

Статическое (независящее от времени) уравнение Шрёдингера. Волновая функция, ее свойства. Вариационный принцип.

Особенности электронного строения атомов переходных элементов. Орбитали водородоподобного атома. Состояния многоэлектронных атомов. Термы. Связь Рассела-Саундерса (LS-связь). jj связь. Спинорбитальное взаимодействие.

Метод МО ЛКАО. Вариационный метод Ритца. Уравнения Рутаана. Секулярное (вековое уравнение). Выбор базисных функций для проведения расчетов. АО Слейтера (STO). Правила Слейтера для вычисления орбитальных экспонент. Многоэкспоненциальный орбитали Слейтера. Базисные функции Гауссова типа (GTO). Классификация базисных наборов.

Координационная связь. Теория кристаллического поля. Расщепление d- и f-уровней центрального иона в полях различной симметрии. Количественный расчет расщеплений. Построение корреляционных диаграмм уровней при геометрических искажениях координационного полиэдра.

Физико-химические свойства координационных соединений с позиций ТКП. Сильное и слабое поле лигандов. Диаграммы Танабе-Сугано. Учет межэлектронного взаимодействия в конфигурациях d^n центрального иона. Диаграммы Оргела.

Теория молекулярных орбиталей в применении к координационным соединениям. Упрощение секулярного детерминанта на основе симметрии. МО комплексов с σ - и π -лигандами. Построение групповых орбиталей лигандов. Обоснование ТКП с позиций ТМО. Правило 18 электронов. π -комплексы и металлоцены.

Деформация координационных полиэдров и эффекты Яна-Теллера.

Образование координационной связи. Случай слабой ковалентности. Модель углового перекрывания.

Электронно-колебательные взаимодействия. Псевдоэффект Яна-Теллера. Эффект Реннера.

Донорно-акцепторные комплексы. Комплексы с переносом заряда. Основные теории образования и строения.

ЛИТЕРАТУРА к части I

Рекомендуемая:

1. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики: Учеб. Пособие. – М.: ВШ., 1978. – 392 с.
2. Коган В.А., Луков В.В. Физическая химия: курс лекций: Учеб. Пособие – Ростов-на-Дону: РГУ, 2006, -253 с
3. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.В. и др. Физическая химия: учеб. для вузов химико-технол. спец.: В 2-х кн.-М.: Высш. шк., Кн.1, 2001.- 512с., Кн.2, 2001.-319 с.

Дополнительная:

1. Эткинс П. Физическая химия в 2-х т. М.: Мир,1980
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия, 1976, 543 с
3. Кнорре Д.Г. и др. Физическая химия: Учеб пособие / Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. 2-е изд., испр. и доп. –М.: Высшая школа, 1990, 416 с.
4. Ярославцев А.Б.. Основы физической химии. РАН. Высш. хим. Колледж. Рос. Хим. –М.: Науч. Мир, 2000, 232 с.

ЛИТЕРАТУРА к части II

1. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. - Л.: Химия. 1986.
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. - Издательство "Феникс", Ростов-на-Дону, 1997.

МОДУЛЬ 5

Введение

Основные этапы развития современной теоретической электрохимии. Роль отечественных ученых в развитии этой науки.

Равновесные электрохимические системы

Равновесие на границе металл-раствор. Основные принципы построения электрохимических систем и их отличия от химических на основе представлений

Писаржевского. Отличительные черты электродного равновесия от стационарного состояния. Выражение для равновесного электродного потенциала на основе термодинамических представлений Стокгольмская конвенция 1953 года об ЭДС и знаках электродного потенциала. Равновесные электродные потенциалы. Классификация электродов. Электроды первого, второго рода, газовые, амальгамные,

редокси-электроды. Правило Лютера. Стеклоанный и другие ионоселективные электроды. Стандартные электродные потенциалы. Использование их для определения возможности и направления окислительно-восстановительных реакций, расчет равновесных потенциалов, констант равновесия. Диаграммы Пурбе, принципы их построения, примеры наиболее важных диаграмм (вода, железо – вода).

Электрохимические цепи (системы). Типы электрохимических цепей. Физические цепи (гравитационные, аллотропические). Концентрационные цепи первого и второго рода). Химические цепи (простые и сложные). Примеры наиболее важных цепей.

Механизм образования ЭДС и природа электродного потенциала. Скачки потенциалов в электрохимических системах. Классификация их по природе и месту возникновения. ЭДС как сумма Вольта потенциалов. Теория возникновения электродного потенциала. Гальвани – потенциал на границе двух металлов.

Механизм образования ЭДС и природа электродного потенциала. Осмотическая теория электродного потенциала Нернста. Вывод уравнения Нернста, его недостатки и ограничения. Сольватационная теория Писаржевского-Изгарышева по механизму образования ЭДС с учетом устранения ограничений теории Аррениуса и ее дальнейшего развития в работах Менделеева, Каблукова, Плескова, Измайлова и Герни.

Электрохимия границы раздела электрод-электролит. Электрокинетические явления и их классификация. Электрокапиллярные явления. Первое и второе уравнения Липмана.

Электрокапиллярная кривая, влияние на ее форму ПАВ различного типа. Определение по ней емкости и заряда двойного электрического слоя. Понятие нулевой точки металлов. Приведенная шкала потенциалов Антропова и ее использование при подборе эффективных ПАВ. Основные методы определения точек нулевого заряда экспериментальными и расчетными способами. Строение двойного электрического слоя. Теория конденсированного двойного слоя Гельмгольца, диффузионного двойного ионного слоя Гуи-Чепмана, адсорбционная теория ДЭС Штерна. Дальнейшее развитие представлений о строении ДЭС в работах Фрумкина, Грэми, Есина.

Неравновесные электродные процессы

Признаки неравновесной электрохимической системы. Законы Фарадея и отклонения от них. *Электродная поляризация.* Ее виды и причины возникновения. Концентрационная поляризация в условиях стационарной диффузии.

Диффузионное перенапряжение. Изменение концентрации вещества в приэлектродном слое в ходе электролиза. Диффузный и диффузионный слои. Механизм переноса вещества к поверхности электрода в ходе электролиза. Вывод уравнения

концентрационной поляризации для случая восстановления катиона на твердом электроде и растворения анода. Анализ общей формулы, предельный ток. Поляризационное сопротивление, некоторые особенности растворения анода в условиях диффузионной кинетики. Случаи : анодный продукт – хорошо растворимая и хорошо

диссоциирующая соль; плохо растворимая соль; хорошо растворимая, но плохо диссоциирующая соль; образование высоко гидратированных продуктов.

Влияние различных факторов на величину предельного тока. Зависимость величины предельного тока от концентрации фонового электролита в условиях различного знака заряда частиц, разряжающихся на электроде (катоде, аноде).

Диффузионная кинетика на жидком электроде (ртутный) Вывод уравнения , его анализ. Теория конвективной диффузии Нернста и ее недостатки. Теория Левича и ее основные математические соотношения. Вращающийся дисковый электрод и его применение в электрохимических исследованиях. Химическое реакционное перенапряжение. Химические процессы при наличии медленной химической стадии. Вывод уравнения поляризационной кривой в условиях замедленной гетерогенной химической реакции, его анализ. Особенности электродных процессов при замедленной химической стадии в объеме раствора. Примеры указанного типа электродных реакций.

Концентрационная поляризация в условиях нестационарной диффузии. Уравнение нестационарной диффузии для плоского электрода. Особенности распределения концентрации реагирующего вещества вблизи поверхности плоского электрода в

разные моменты времени после включения тока. Уравнение нестационарной диффузии к сферическому электроду и его анализ. Нестационарная диффузия на ртутном каплюющем электроде. Особенности такого электрода. Вывод уравнения Ильковича – Гейровского. Мгновенный и средний токи на каплюющем электроде. Некоторые особенности прохождения тока через ртутный каплюющий электрод Кажущаяся зависимость среднего тока от потенциала, токи заряжения и их связь с потенциалом электрода относительно нулевой точки металла.

Полярографический метод анализа. Вывод уравнения полярографической волны. Полярографические максимумы первого и второго рода. Причины их появления и методы устранения. Дальнейшее развитие полярографического метода анализа (адсорбционная , разностная , дифференциальная , осциллополярография). Применение полярографии для аналитических целей и изучения кинетики электродных процессов. Амперометрическое титрование.

Электрохимическое перенапряжение

Понятие о замедленной электрохимической стадии, конкретные примеры. Токи обмена Вывод общего уравнения для скоростей прямой и обратной реакций на основе представлений химической кинетики с учетом влияния потенциала на энергию активации частных реакций. Уравнение Тафеля. Стандартные токи обмена. Оценка электрохимических систем по величине тока обмена. Коэффициент переноса. Обычный, безбарьерный и безактивационный разряд.

Кинетика электродного процесса в условиях наложения концентрационной поляризации на электрохимическое перенапряжение. Исправленные тафелевы зависимости. Влияние материала электрода, растворителя и температуры на скорость электрохимической реакции. Стадийность электрохимических процессов. Определение основных кинетических характеристик электрохимических стадий. Нахождение токов обмена , коэффициентов переноса , порядка реакции, стехиометрических чисел.

Поляризационные явления при протекании одновременно нескольких электродных реакций. Принцип независимости протекания совмещенных реакций. Результативная поляризационная кривая.

Кинетика некоторых электродных процессов

Электрохимическое перенапряжение при выделении водорода. Опытные данные по зависимости водородного перенапряжения от плотности тока, состава раствора , природы

металла. Теория замедленного разряда Фольмера и Эрдей Груза. Недостатки этой теории и ее дальнейшее развитие в трудах Фрумкина. Соответствие теории Фрумкина экспериментальным данным. Представления Гориути и Поляни о замедленном разряде ионов водорода. Метод потенциальных кривых. Другие возможные пути выделения водорода. Теория замедленной рекомбинации и ее соответствие опытным данным. Электрохимическое перенапряжение при выделении кислорода. Механизм выделения кислорода. Зависимость кислородного перенапряжения от внешних факторов.

Общая характеристика некоторых электрохимических процессов.

Коррозия металлов. Условия ее возникновения. Электрохимическая и химическая коррозия металлов. Основы теории гетерогенной и гомогенной коррозии в объеме растворов. Диаграмма Эванса и характеристика на ее основе коррозионных процессов с водородной и кислородной деполяризацией. Коррозия под пленками электролита

(атмосферная коррозия). Особенности протекания катодных и анодных процессов (роль влажности, примесей, размешивания, температуры и состава атмосферы). Методы защиты металлов от коррозии. Легирование сталей, работы Томашова и Черновой, ингибиторы, катодная и анодная защита, пассивирование, комбинированные методы защиты.

Некоторые проблемы современной теоретической и прикладной электрохимии

Участие сольватированных электронов в электрохимических реакциях. Проблема создания эффективных топливных элементов. Биоэлектрохимия. Разработка электрохимических процессов на основе привлечения последних достижений в области нанотехнологий и синтеза новых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Колос – Химия, 2006.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987.
4. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. М.: Интеллект, 2008.
5. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981.