

# ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

в аспирантуру

по направлению 04.06.01

«Химические науки»

## 1. Неорганическая химия

### 1.1. Физико-химические основы неорганической химии

#### 1.1.1. Атомно-молекулярное учение

Основные химические понятия: атом, молекула, простое вещество, химическое соединение. Химическая система, фаза, компонент.

Химический элемент. Изотопы. Атомная и элементная массы. Молекулярная масса. Моль, молярная масса, молярная концентрация вещества.

Основные законы атомно-молекулярного учения. Законы: сохранения, кратных отношений, постоянства состава, объемных отношений. Закон Авогадро. Стехиометрические и нестехиометрические соединения.

#### 1.1.2. Строение вещества

Масса и энергия в материальном мире. Элементарные частицы и поля. Масса, заряд, спин и другие свойства элементарных частиц. Экспериментальные основы современной теории строения атома. Ядро и электронная оболочка. Планетарная модель атома и постулаты Бора, противоречия модели.

Дуализм в поведении микрочастиц. Волновая природа элементарных частиц. Уравнение де Бройля, принцип неопределенности Гейзенберга, волновое уравнение Шредингера. Квантовомеханическая модель атома. Условия решения уравнения Шредингера. Квантовые числа, пределы их изменений. Смысл квантовых чисел.

Атом водорода. Одноэлектронный атом. Волновая функция и электронная плотность электронов в атоме. Радиальное и угловое распределение электронной плотности в атоме. Атомные орбитали. Вид s-, p-, d-, f- атомных орбиталей. Энергетические уровни электрона в одноэлектронном атоме.

Многоэлектронный атом. Межэлектронное отталкивание и его учет. Одноэлектронное приближение. Эффективный заряд, действующий на отдельный электрон. Диаграмма одноэлектронных уровней энергии. Заполнение электронных оболочек атомов. Принцип Паули и правило Хунда. Валентные и основные электроны.

Периодичность строения электронных оболочек. Орбитальные энергии электронов. Потенциалы ионизации и сродство к электрону атомов, радиусы атомов и ионов в зависимости от положения элемента в периодической системе. Электроотрицательности элементов.

#### 1.1.3. Периодический закон

Поиски основы классификации химических элементов до открытия периодического закона. Экспериментальные основы периодического закона. Содержание периодического закона. Предсказание Д. И. Менделеевым свойств неизвестных элементов.

Современная интерпретация периодического закона. Варианты периодической таблицы. Типические элементы. Полные и неполные электронные аналоги. Изменение важнейших свойств элементов по группам и периодам периодической системы.

Вторичная периодичность и ее проявление в свойствах элементов IV-го периода. Эффект инертной пары и его проявление в свойствах элементов VI-го периода.

#### **1.1.4. Химическая связь**

Взаимодействие атомов. Причины образования химической связи. Природа химической связи. Молекула водорода и методы ее описания. Метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО). Приближение ЛКАО. Перекрывание атомных орбиталей,  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи, порядок (кратность) связи. Характеристики химической связи – энергия, длина, полярность.

Химическая связь в гомоядерных двухатомных молекулах элементов второго периода с позиций методов МО и ВС. Схемы МО для молекул начала и конца второго периода. Изменение порядка связи, энергии связи, длины связи при переходе от  $\text{Li}_2$  к  $\text{Ne}_2$ . Особенности молекул  $\text{B}_2$  и  $\text{O}_2$ . Прочность связи в молекуле  $\text{N}_2$ .

Гетероядерные двухатомные молекулы элементов второго периода. Схемы МО для  $\text{HF}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OF}$ . Метод ВС и гибридизация орбиталей. Валентное состояние атома.

Ковалентная связь в многоатомных молекулах. Донорно-акцепторное взаимодействие. Локализованная и делокализованная связь. Электроннодефицитные и электронноизбыточные молекулы. Трехцентровые связи. Направленность и насыщенность химической ковалентной связи. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки и пространственная структура молекул. Стереохимически нежесткие молекулы.

Ионная связь. Взаимодействие ионов в кристаллической решетке. Энергия ионной кристаллической решетки, влияние размеров и зарядов ионов. Формула Борна. Постоянная Маделунга. Уравнение Капустинского.

Межмолекулярные взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса. Дисперсионное, диполь-дипольное и другие виды межмолекулярных взаимодействий. Проявления межмолекулярных взаимодействий в свойствах веществ.

#### **1.2. Химия элементов главных подгрупп**

Положение в периодической системе, распространенность и формы нахождения в природе.

Электронная оболочка атома, потенциалы ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, характерные степени окисления.

Простые вещества: формы существования, характер и энергия связи, фазовые превращения, реакционная способность.

Взаимодействие с другими элементами: условия протекания реакций, получаемые продукты, энтальпийные и энтропийные характеристики реакций, их механизмы, константы равновесий. Электронное строение и пространственная структура соединений, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, реакционная способность.

#### **1.3. Химия переходных элементов**

Общая характеристика переходных элементов: Особенности электронного строения атомов d- и f-элементов. Многообразие состояний окисления. Отличия от элементов главных подгрупп. Высокие степени окисления и молекулярные соединения. Низкие

степени окисления и соединения переменного состава. Металлическое состояние простых веществ.

#### **1.4. Лантаноиды**

Общая характеристика. Особенности строения атомов, причины сходства элементов, возможные состояния окисления. Разделение элементов. Физические и химические свойства простых веществ. Химические свойства соединений лантаноидов.

#### **1.5. Actиноиды**

Общая характеристика. Особенности строения атомов, сравнение с лантаноидами.

### **2. Аналитическая химия**

Аналитическая химия как научная дисциплина. Место аналитической химии среди других химических дисциплин. Специфические особенности аналитической химии. Основные направления развития аналитической химии. Методы обнаружения и определения, разделения и концентрирования. Комбинированные методы анализа. Аналитическая химия и химический анализ. Общность и различия их целей и задач.

Традиционная классификация методов анализа: Химические, физико-химические и физические методы.

Химические методы анализа: титриметрические, гравиметрические, кинетические.

Электрохимические методы анализа: потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия, амперометрия, кондуктометрия.

Спектральные методы анализа: атомный эмиссионный анализ, фотометрия пламени, атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-флуоресцентный анализ, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, молекулярный спектральный анализ.

Ядерно-физические методы анализа.

Методы разделения и концентрирования. Роль методов разделения и концентрирования в аналитической химии. Влияние разделения и концентрирования на метрологические характеристики методик анализа и их эффективность. Концентрирование как частный случай разделения. Общность и различие целей. Классификация методов разделения. Роль методов разделения и концентрирования в аналитической химии. Влияние разделения и концентрирования на метрологические характеристики методик анализа и их эффективность. Концентрирование как частный случай разделения. Общность и различие целей. Классификация методов разделения. Экстракционные методы разделения. Сорбция и ионный обмен. Хроматографические методы разделения. Методы разделения

Комбинированные (гибридные) методы анализа: Хроматографический анализ, масс-спектрометрический анализ.

Аналитический сигнал как регистрируемая величина проявления характеристических свойств определяемых веществ. Возможности средств регистрации аналитического сигнала и экономические аспекты химического анализа.

Статистическая обработка результатов анализа. Случайные величины и их основные свойства. Закон распределения случайной величины. Закон нормального распределения и следствия из него: распределение Стьюдента, распределение «хи-квадрат». Результаты химического анализа как случайная величина. Математическое ожидания и дисперсия.

Генеральные и выборочные значения. Доверительный интервал и доверительная вероятность.

Понятие статистической гипотезы. Типы статистических гипотез и способы их проверки, критерии, используемые гипотез о законе распределения, для сравнения дисперсий и средних величин. Понятие случайной и систематической погрешности. Статистика косвенных измерений. Закон распространения ошибок. Примеры использования закона в различных методах химического анализа.

Корреляционный и регрессивный анализ. Метод наименьших квадратов.

Сравнение химических, физико-химических и физических методов анализа по основным метрологическим характеристикам.

Общие принципы выбора метода анализа, адекватного решаемой задаче. Примеры рациональных схем основных объектов анализа.

### **3. Физическая химия**

#### **3.1. Основы химической термодинамики**

Термодинамические системы. Открытые, закрытые, адиабатические и изолированные системы. Равновесное состояние. Квазистатический процесс. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Теплота и работа.

Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Теплоемкость. Закон Гесса. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (формула Кирхгоффа).

Второе начало термодинамики. Его различные формулировки. Обратимые и необратимые процессы. Цикл Карно. Термодинамическая шкала температур. Энтропия. Изменение энтропии при различных процессах (расширение идеального газа, смешение газов, фазовые переходы). Изменение энтропии и направление процесса.

Фундаментальные уравнения. Характеристические функции. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса. Уравнение Максвелла. Связь между калорическими и термическими переменными. Фундаментальные уравнения для многокомпонентной системы. Химический потенциал. Уравнение Гиббса–Дюгема. Уравнения Гиббса–Гельмгольца.

Принцип равновесия Гиббса. Критерии устойчивости. Стабильные, метастабильные и лабильные состояния. Условия устойчивости относительно непрерывных изменений состояния.

Понятие фазы. Число компонентов. Число степеней свободы. Условия равновесия между фазами. Правило фаз. Примеры применения правила фаз к одно- и многокомпонентным системам.

Условия химического равновесия.

Тепловой закон Нернста. Постулаты Нернста и следствия из них. Постулат Планка.

#### **3.2. Квантовая химия**

Принцип неопределённости Гейзенберга. Уравнение Шрёдингера. Атом водорода. Квантовые числа. Орбитальный момент импульса и спин электрона; сложение моментов.

Многоэлектронные системы. Принцип Паули. Метод самосогласованного поля Хартри–Фока. Электронные функции молекул. Методы расчёта электронной структуры

молекул (методы ВС и МО). Метод Рутана (МО ЛКАО). Методы учёта электронной корреляции. Понятие о полуэмпирических методах квантовой химии.

Дипольный момент и поляризуемость.

Элементы теории симметрии.

Вращательные, колебательные и электронные спектры молекул. Эффекты, обусловленные спином атомных ядер (на примере пара- и орто-водорода).

Химические связи в молекулярных и ион-молекулярных комплексах; водородная связь. Ориентационные, индукционные и дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса.

### **3.3. Элементы статистической термодинамики**

Классическое и квантово-механическое описание молекулярной системы. Функции распределения вероятностей. Условие статистического равновесия. Принцип равновероятности микросостояний. Микроканоническое распределение. Статистическое определение энтропии. Каноническое распределение Гиббса. Статистический интеграл. Выражение термодинамических функций через статистический интеграл (формулы для внутренней энергии, энергий Гиббса и Гельмгольца).

Классическая статистика идеального газа. Распределение Максвелла-Больцмана. Средние значения функций скорости. Закон равнораспределения энергии. Идеальный газ во внешнем поле.

Квантовая статистика. Распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна. Расчет термодинамических функций идеального газа по молекулярным данным. Составляющие энергии молекулы идеального газа. Статистическая сумма молекулы и ее мультипликативность. Поступательная и электронная статистические суммы. Термодинамические функции одноатомного газа. Статистическая сумма и термодинамические функции двухатомного газа в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор. Теплоемкость газов и ее зависимость от температуры. Стандартные термодинамические функции. Зависимость химического потенциала, энергии Гельмгольца и энтропии от давления и объема.

Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл. Вклад в термодинамические функции, обусловленный межмолекулярными взаимодействиями.

### **3.4. Физическая химия равновесных систем**

#### **3.4.1. Однокомпонентные системы.**

Реальные газы. Уравнение состояния. Фазовый переход жидкость-пар. Критические параметры. Принцип соответственных состояний. Фугитивность. Методы расчета.

Твердые тела. Кристаллическое и аморфное состояния. Классификация кристаллов по типу связи. Металлы, изоляторы и полупроводники. Теплоемкость одноатомных кристаллов. Точечные дефекты и дислокации. Стекла и аморфные полимеры. Жидкокристаллическое состояние. Классификация жидких кристаллов.

Жидкости. Особенности структуры. Радиальная функция распределения.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Типы фазовых равновесий. Зависимость температуры сосуществования фаз от давления.

#### **3.4.2. Бинарные и многокомпонентные системы.**

Гомогенные системы. Различные способы выражения состава. Парциальные молярные величины. Уравнения Гиббса-Дюгема. Газовые, жидкие и твердые растворы.

Молекулярные жидкие растворы. Развитие учения о растворах. Изменение термодинамических функций при образовании раствора. Функции смешения. Идеальные растворы. Закон Рауля.

Пределно разбавленные растворы. Закон Генри.

Термодинамическое описание неидеального раствора. Активность и коэффициент активности. Способы нормировки. Положительные и отрицательные отклонения от идеального поведения раствора. Связь между активностями и парциальными давлениями пара (фугитивностями). Регулярные растворы.

Коллигативные свойства растворов. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов. Осмотическое давление. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

Фазовые равновесия. Двухкомпонентные двухфазные системы. Дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса. Законы Гиббса-Коновалова. Диаграммы равновесия жидкость-пар. Азеотропные смеси. Разделение веществ путем перегонки и ректификации.

Расслаивающиеся растворы, их равновесие с паром.

Диаграммы плавкости в двухкомпонентных системах: случай полной и ограниченной взаимной растворимости твердых компонентов, полной их несмешиваемости. Системы с образованием химического соединения в твердой фазе (случаи конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений). Эвтектическая и перитектическая точки.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости для трехкомпонентных систем.

### **3.4.3. Физико-химический анализ.**

Химические равновесия. Приращения термодинамических функций при химической реакции. Химическая переменная. Термодинамический вывод закона действия масс. Уравнение изотермо-изобары реакции. Константа химического равновесия в идеальных и неидеальных системах. Роль коэффициентов активности. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций от соотношения реагирующих веществ. Стандартное изменение энергии Гиббса. Методы расчета констант равновесия. Метод комбинирования реакций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий. Расчет выхода продуктов реакции, зависимость выхода от соотношения исходных веществ. Случай совместного протекания нескольких химических реакций.

Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Интегрирование уравнения изобары. Энтропийный метод расчета химического равновесия.

Адсорбционные равновесия. Явление адсорбции. Виды адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод. Адсорбция из растворов. Гиббсовская адсорбция.

### **3.4.4. Растворы электролитов. Электрoхимические системы.**

Растворы электролитов. Законы Фарадея. Теория электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Процесс растворения электролита. Гидратация ионов. Поляризуемость ионов. Электропроводность растворов. Закон независимости движения ионов. Числа переноса. Активность и коэффициенты активности сильных электролитов. Основные положения и выводы теории Дебая и Хюккеля. Концентрационные гальванические элементы. Определение коэффициентов активности по ЭДС. Диффузионный потенциал. Определение чисел переноса по ЭДС концентрационных элементов.

Электрохимические равновесия на обратимых электродах. Ток обмена. Нормальный электродный потенциал. Ряд напряжений. Различные типы электродов. Окислительные потенциалы.

Слабые электролиты. Равновесие водородных и гидроксильных ионов. Показатель водородных ионов. рН растворов слабых кислот. Гидролиз солей. Буферные растворы. Кривые нейтрализации сильных кислот и оснований. Теория кислот и оснований Бронстеда. Амфотерные электролиты. Теория индикаторов.

Ионоселективные мембранные электроды. Стеклянные электроды.

Типы ионитов. Термодинамика ионного обмена. Уравнение изотермы обмена в общем виде и в форме закона действующих масс. Ионообменная хроматография.

### **3.5. Элементы линейной термодинамики неравновесных процессов**

Описание неравновесных процессов в термодинамике. Потoki. Силы. Феноменологические законы для скоростей процессов. Открытые и закрытые системы. Неравновесные процессы и производство энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

Потоки при совместном воздействии нескольких сил. Соотношения взаимности Онзагера и их применения в линейной термодинамике необратимых процессов. Термодиффузия и ее описание методами термодинамики необратимых процессов. Практическое использование термодиффузии.

### **3.6. Химическая кинетика**

Феноменологическая кинетика. Скорость реакции. Порядок и молекулярность. Реакции первого, второго и третьего порядков. Время полупревращения. Методы определения порядка реакции. Уравнение Вант-Гоффа – Аррениуса. Принцип независимости скоростей простых реакций. Обратимые, параллельные, последовательные и сопряженные реакции. Химическая индукция.

(Статистическая) Молекулярная кинетика. Подсчет числа бинарных соударений при различных условиях. Общее число бинарных соударений. Вывод уравнения Вант-Гоффа – Аррениуса и вычисление констант скорости моно- и бимолекулярных реакций. Влияние давления на порядок мономолекулярной реакции. Критика теории столкновений. Поверхность потенциальной энергии системы атомов. Переходное состояние. Энергия, энтропия и свободная энергия активации.

## **4. Органическая химия**

Органическая химия как химия углеводов и их производных.

Строение органических соединений. Структурная формула. Структурная изомерия. Классификация органических соединений. Углеродный радикал и химическая функция. Степени окисления атома углерода. Формальная неопределенность. Основы классификации органических соединений. Принципы номенклатуры ИЮПАК.

Химическая связь в молекулах органических соединений. Ковалентная и ионная связь. Кратные связи,  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Различия в электроотрицательности углеродных атомов трех состояний гибридизации. Понятие о поляризации ковалентных связей и индуктивном эффекте. Понятие о мезомерии и мезомерном эффекте. Типы сопряжения.

Химические и физические методы установления строения.

## **5. Химия твердого тела**

### **5.1. Химическая связь и структура твердых веществ.**

Взаимосвязь состав-строение-свойство. Типы межатомных связей и классификация твердых веществ. Ионная связь и ионные кристаллы. Энергия связи и полная энергия кристалла. Кристаллографическое и кристаллохимическое описание твердых тел. Типы кристаллических решеток. Полиморфизм. Изоморфизм. Кристаллы с ковалентным типом связи. Металлы. Теория металлической связи. Ван-дер-ваальсовское взаимодействие в твердых телах. Кристаллы с промежуточным характером связи и их особые свойства. Аморфные твердые тела. Стеклообразование. Строение стекла. Твердые растворы.

### **5.2. Электронные свойства твердых тел.**

Квантовохимическое описание твердого тела. Особенности образования связи в молекуле и в твердом теле. Образование энергетических зон в диэлектриках и полупроводниках с точки зрения химической связи (ММО). Классификация твердых тел с точки зрения зонной теории. Современные квантовохимические методы описания природы химической связи в конденсированных веществах.

### **5.3. Дефекты в твердом теле.**

Общие представления о дефектах в кристаллах. Атомные дефекты: одномерные точечные дефекты по Френкелю и Шоттки, примесные дефекты. Заряженные и незаряженные дефекты. Дислокационные дефекты. Макроскопические дефекты. Виды объемных дефектов. Нестехиометрия и дефекты. Описание дефектообразования с помощью квазихимических реакций. Поверхность – как дефект в строении твердого тела. Электронные дефекты.

### **5.4. Диффузия и ионная проводимость твердых тел.**

Диффузия. Объемная и поверхностная диффузия. Законы Фика. Коэффициенты диффузии. Механизмы диффузии: вакансионный, междоузельный и эстафетный. Диффузия при облучении. Ионная проводимость твердых веществ и материалов.

### **5.5. Структурные (фазовые) превращения в твердом теле.**

Фазовые превращения (переходы) в кристаллических твердых телах. Фазовые диаграммы. Переходы первого и второго рода. Кинетика фазовых переходов. Зародышеобразование. Гомогенное и гетерогенное образование зародышей новой фазы. Энергия образования критического зародыша.

### **5.6. Поверхность твердых тел.**



Соотношение объем-поверхность для твердого тела. Структурные элементы поверхности кристаллов: молекулярно-гладкие и молекулярно-шероховатые грани, ступени роста, вершины и ребра кристаллов. Структура приповерхностной зоны кристалла, межатомные расстояния в ней. Поверхностный потенциал и двойной электрический слой на поверхности кристаллов. Поверхностная локализация электронов. Поверхность аморфных твердых тел. Физическая адсорбция. Хемосорбция. Поверхностная диффузия. Явление смачивания и растекания. Роль дисперсности в свойствах твердого вещества.

### **5.7. Химические реакции твердых химических соединений.**

Два типа гетерогенных реакций твердых химических соединений. Общие закономерности гетерогенных реакций с разрушением остова. Кинетические характеристики процессов превращения твердых тел. Типы гетерогенных реакций: реакции, для которых характерно постепенное падение скорости процесса и топохимические реакции. Топохимические гетерогенные реакции. Зародышеобразование. Кинетика образования зародышей (ядер) фаз твердых продуктов. Диффузионный и кинетический пределы протекания гетерогенных реакций. Применение уравнений топохимических реакций для анализа экспериментальных данных. Реакции с участием только твердых фаз. Классификация. Экспериментальное изучение твердофазных реакций. Кинетика твердофазных реакций. Транспортные реакции. Факторы, влияющие на реакционную способность твердых тел. Примеси. Дефекты структуры. Облучение, фотографический процесс. Поверхностные химические реакции. Влияние химического состава поверхности на реакционную способность твердых веществ.

### **5.8. Методы направленного синтеза твердых веществ и материалов.**

Переход вещества в твердую фазу. Условия образования твердых атомных соединений. Устойчивость твердого тела. Термодинамические условия синтеза твердых веществ. Процессы осаждения. Жидкофазное осаждение гидроксидов. Газофазное осаждение. Механизм конденсации вещества. Гетерогенное образование зародышей. Термодинамическая зародышеобразования. Эпитаксиальный рост пленок. Некоторые теории эпитаксиального роста. Механизм роста кристаллов. Особенности получения кристаллов разлагающихся веществ. Получение пленок испарением. Химические методы осаждения. Газотранспортные реакции. Жидкофазная эпитаксия. Методы прецизионного, организуемого синтеза. Матричный синтез Мерифильда. Метод молекулярного наслаивания. Метод химической сборки. Молекулярная эпитаксия. Планарная технология. Атомная послойная эпитаксия. Молекулярно-лучевая эпитаксия. Наноструктуры.

### **5.9. Методы исследования свойств веществ и материалов.**

Дифракционные методы. Рентгенография порошков. Электронография. Нейтронография. Микроскопические методы. Спектральные методы. Оптическая спектроскопия. ИК-, УФ-, КР- спектры. Радиоспектроскопические методы исследования (ЯМР, ЭПР, ЯКР). Электронная спектроскопия. ЭСХА, РФС, УФС, Оже-спектроскопия.

### **5.10. Химия материалов.**

Роль химии в науке о материалах. Химический индивид, вещество, материал. Классификация материалов по составу, структуре, свойствам. Химические соединения постоянного и переменного состава. Дальтонида, бертоллида, мнимые соединения.

Поликристаллические и многофазные материалы. Примеры. Спекание дисперсной смеси. Рост зерен, фазовый состав материалов. Диаграммы состояния. Композиционные материалы. Свойства материалов. Электрические свойства. Магнитные свойства. Сверхпроводимость. Оптические свойства. Механические свойства.

Композиционные материалы, их классификация. Химические и физические свойства компонентов композиционных материалов. Функциональные свойства композиционных материалов.

Аморфные материалы и стекла. Факторы, влияющие на стеклообразование. Оксидные и халькогенидные стекла. Электропроводящие стекла. Металлические стекла. Стеклокерамика. Ситаллы. Различные области применения стекол. Жидкие кристаллы. Стеклообразные материалы. Фотохромные стекла и люминофоры.

Наноматериалы.

## **6. Коллоидная химия и химия наносистем**

### **Коллоидное состояние вещества и его особенности.**

Коллоидное состояние вещества, его специфические особенности, историческое развитие представлений о природе частиц. Принципы классификации дисперсных систем. Сопоставление свойств ультрамикрорегетерогенных систем (суспензии) и молекулярных коллоидов (растворы высокомолекулярных соединений). Получение и очистка дисперсных систем. Значение коллоидной химии на современном этапе. Наноструктуры и наноматериалы. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем.

### **Основы термодинамического описания поверхностных явлений.**

Метод Гиббса и метод слоя конечной толщины в термодинамике поверхностных явлений. Термодинамические функции поверхностного слоя. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Смачивание, краевой угол. Уравнение Юнга. Работы когезии и адгезии. Флотация. Капиллярные явления. Уравнение Кельвина. Применение правила фаз к дисперсным системам.

### **Адсорбция на границе раздела жидкость - газ.**

Общие представления об адсорбции. Изменение локальной концентрации в поверхностном слое. Уравнение адсорбции Гиббса. Поверхностно-активные вещества и поверхностная активность. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Работа адсорбции. Правило Дюкло-Траубе. Уравнение Шишковского. Уравнение состояния поверхностного слоя разбавленных растворов.

### **Поверхностные пленки нерастворимых веществ.**

Поверхностное давление. Весы Ленгмюра. Фазовые переходы в нерастворимых монослоях. Уравнение состояния монослоя. Двумерные агрегатные состояния. Типы поверхностных пленок. Роль ориентированных слоев на твердых поверхностях в явлениях в смазывающем действии, трении и прилипании.

### **Адсорбция газов и паров твердыми телами.**

Теплоты физической адсорбции и смачивания. Теплоты хемосорбции. Адсорбционные силы. Адсорбция полярных и неполярных веществ. Динамика адсорбционного процесса. Время адсорбции. Двумерная подвижность адсорбата. Теории Ленгмюра, Поляни и капиллярной конденсации. Теория многослойной адсорбции БЭТ. Состояние вещества в поверхностном слое и развитие представлений о мономолекулярной адсорбции.

#### **Адсорбция на границе раздела твердое тело – жидкость.**

Адсорбция чистых жидкостей. Граничные слои. Адсорбция неэлектролитов (молекулярная адсорбция). Типы изотерм. Уравнение Фрейндлиха. Ориентация молекул в поверхностном слое. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Адсорбция электролитов. Обмен ионов. Адсорбционная способность. Уравнение Никольского. Ионообменные материалы и их характеристики. Применение ионитов.

#### **Двойной электрический слой и электроповерхностные явления.**

Электрокапиллярные явления. Уравнение Липпмана. Механизмы образования двойного электрического слоя (ДЭС) на ионных кристаллах и оксидах. Потенциалоопределяющие и специфически сорбирующиеся ионы. Классическая теория ДЭС Гуи – Чепмена. Модифицированная теория Гуи. Теория специфической адсорбции Штерна. Представления Грэма. Емкость и приведенная толщина диффузного слоя. Электрокинетические явления: электроосмос, ток и потенциал течения, электрофорез, эффект Дорна. Теория Гельмгольца – Смолуховского. Поляризованный двойной слой. Зависимость параметров ДЭС (поверхностный заряд, потенциалы ДЭС) от концентрации электролита. Изоэлектрическая точка и точка нулевого заряда. Электрокинетические свойства капиллярных систем: поверхностная проводимость, изменение чисел переноса ионов в капиллярных системах. Электродиализ. Поляризационные явления в мембранных системах.

#### **Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем.**

Дисперсные системы и растворы высокомолекулярных соединений. (ВМС). Агрегативная устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов. Кинетика быстрой коагуляции. Теория Смолуховского. Правило Шульце-Гарди. Теория устойчивости гидрофобных коллоидов Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО). Расклинивающее давление и его составляющие. Медленная коагуляция. Теория Фукса. Адсорбционно-сольватный барьер. Обратимость коагуляции. Пептизация. Флокуляция. Защитное действие ВМС.

#### **Структурно-механические свойства дисперсных систем.**

Структурированные системы. Вязкость и упруго-пластические свойства дисперсных систем. Время релаксации. Образование и разрушение структурированных систем. Тиксотропия. Периодические коллоидные структуры.

#### **Эмульсии и пены, свободные пленки, аэрозоли.**

Типы эмульсий. Влияние эмульгатора. Разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии. Пены. Свободные пленки и их устойчивость. Образование аэрозолей, влияние заряда на образование конденсированной фазы аэрозоля. Разрушение эмульсий, пен и аэрозолей.

### **Высокомолекулярные соединения (ВМС).**

Связь между строением ВМС и их структурно-механическими свойствами. Конформации. Фазовые и физические состояния полимеров. Набухание полимеров. Свойства растворов ВМС. Высокомолекулярные электролиты (полиэлектролиты). Мембранное равновесие Доннана. Потенциал Доннана. Осмотическое давление в полимерах. Суспензионный эффект.

### **Растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ).**

Мицеллы. Равновесие молекулы – мицеллы. Критическая концентрация мицеллообразования, ее зависимость от длины цепи и концентрации электролита. Строение мицелл. Изменение формы мицелл с ростом концентрации ПАВ. Мезоморфные фазы. Солюбилизация. Моющее действие. Методы исследования мицеллярных растворов. Мицеллообразование в неводных средах.

### **Коллоидно-химические основы защиты природной среды.**

Классификация примесей, содержащихся в природных и сточных водах, по их дисперсности. Методы удаления примесей. Применение коагулянтов и флокулянтов. Мембранные методы разделения и очистки и их использование для охраны окружающей среды и создания замкнутых циклов производства.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Суворов А.В., Никольский А.Б.. Общая химия: Учебник для вузов. 5-е изд. СПб: Химиздат, 2007. 624 с.
2. Неорганическая химия. В трех томах. Под редакцией Ю.Д.Третьякова. М.: Академия, 2004-2007.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2004.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М. Высшая школа. 2001.
5. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М. Мир. 2007
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: 1978.
7. Третьяков Ю.Д., Лепис У. Химия и технология твердофазных материалов. М.: 1985, 286 с.
8. Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов. М.: 2006. 287 с.
9. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002.
10. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск:НИУ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001.
11. Артеменко А.И. Органическая химия. СПб.: Изд-во Лань, 2014 г. 560 с.
12. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей: учебное пособие для вузов. СПб.: Изд-во Лань, 2013.
13. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Изд-во Лань, 2010.
14. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. - Неорганическая химия. Химия элементов. М.: «Химия», 2001.