

ВОПРОСЫ

для подготовки к государственному экзамену по специальности 04.05.01

«Фундаментальная и прикладная химия»

Аналитическая химия

1. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Основные понятия и суть метода. Достоинства и недостатки. Способы получения спектров, аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.
2. Атомно-абсорбционная спектрометрия. Основные понятия и суть метода. Достоинства и недостатки. Способы атомизации, аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.
3. Флуориметрия. Основные понятия и суть метода. Достоинства и недостатки. Способы получения спектров, аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.
4. Масс-спектрометрия. Основные понятия и суть метода. Достоинства и недостатки. Способы получения спектров, аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.
5. Спектрофотометрия. Основные понятия и суть метода. Достоинства и недостатки. Способы получения спектров, аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.
6. Вольтамперометрия. Основные понятия и суть метода. Достоинства и недостатки. Варианты метода. Аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.
7. Потенциометрия. Основные понятия и суть метода. Достоинства и недостатки. Варианты метода. Аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.
8. Кулонометрия. Основные понятия и суть метода. Достоинства и недостатки. Варианты метода. Аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.
9. Газовая хроматография. Основные понятия и суть метода. Варианты метода. Достоинства и недостатки. Аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.
10. Высокоэффективная адсорбционная жидкостная хроматография. Основные понятия и суть метода. Достоинства и недостатки. Аппаратура и метрологические характеристики. Традиционные

приемы пробоподготовки при проведении анализа. Примеры использования метода в аналитической практике.

Высокомолекулярные соединения

1. Понятие гибкости, ее связь с молекулярной массой и химической природой макромолекул.
2. Синтез полимеров из мономеров по цепному механизму: классификация реакций полимеризации и их сравнительный анализ.
3. Синтез полимеров из мономеров по ступенчатому механизму; примеры конденсационных полимеров; способы регулирования их молекулярной массы.
4. Химические реакции полимеров: классификация и примеры.
5. Полимераналогичные превращения: факторы, влияющие на кинетику полимераналогичных реакций.
6. Деструкция полимеров: цепная и по закону случая.
7. Типы фазовых диаграмм полимер – растворитель, понятие о верхней и нижней критической температуре растворения. Уравнение состояния полимера в растворе. Q-растворитель и Q-температура.
8. Гидродинамические свойства разбавленных растворов полимеров. Применение вискозиметрии для определения молекулярной массы полимера и средних размеров макромолекул.
9. Растворы полиэлектролитов: термодинамика и особенности гидродинамического поведения в водных и водно-солевых средах.
10. Физико-механические свойства кристаллических полимеров

Коллоидная химия

1. Термодинамика мицеллообразования. Квазихимическая модель и модель псевдофазного разделения в растворах ПАВ. Мицеллообразование в водных растворах смесей ПАВ. Влияние строения ПАВ на критическую концентрацию мицеллообразования и состав смешанных мицелл (модели идеального и регулярного растворов).
2. Микроэмульсии как термодинамически устойчивые дисперсные системы. Условия получения. Классификация по Винзору. Фазовые диаграммы ПАВ-масло-вода (постоянная температура) и температура-концентрация ПАВ (постоянное соотношение масло:вода=1:1).
3. Закономерности адсорбции мицеллообразующих ПАВ на поверхности твёрдых тел из водных растворов ПАВ. Механизмы адсорбции неионогенных и ионогенных ПАВ на твёрдых поверхностях различной природы. Строение адсорбционных слоёв на твёрдой поверхности и методы их исследования.
4. Особенности протекания химических реакций в микроэмульсионных системах. Использование микроэмульсий для интенсификации реакций органического синтеза, ферментативных реакций, для получения наночастиц металлов, солей, полимерных латексов.

5. Смачивание. Вывод уравнения Юнга. Термодинамические условия смачивания, несмачивания, растекания. Гистерезис смачивания.
6. Эффект Ребиндера. Механизмы влияния среды на прочность и деформационные свойства твердых тел. Роль физико-химических взаимодействий на поверхности раздела твёрдое тело/жидкая фаза в процессах деформации и разрушения. Факторы, определяющие степень проявления эффекта.
7. Расклинивающее давление в тонких плёнках и его определение по Дерягину. Энергия взаимодействия плоских поверхностей, энергия и сила взаимодействия между сферическими частицами: приближение Дерягина.
8. Электростатическая составляющая расклинивающего давления по Дерягину и её роль в устойчивости дисперсных систем.
9. Агрегативная устойчивость термодинамически неустойчивых дисперсных систем. Основы теории ДЛФО. Структурно-механический барьер по Ребиндеру как сильный фактор устойчивости дисперсных систем.
10. Структурообразование в дисперсных системах. Типы контактов между частицами дисперсной фазы. Условия возникновения коагуляционных контактов в дисперсных системах. Влияние адсорбции ПАВ на свойства коагуляционных контактов. Механизмы образования фазовых контактов: пластическая деформация, кристаллизация, высокотемпературное и жидкофазное спекание.

Неорганическая химия.

1. Строение атома, периодическая система элементов, закономерности в изменении радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности атомов.
2. Основные представления о химической связи. Ковалентная, металлическая, ионная связь. Метод валентных связей, модель Гиллеспи, основы метода молекулярных орбиталей (на примере гомоядерных двухатомных молекул).
3. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные равновесия в водных растворах неорганических электролитов. Описание с использованием термодинамических функций.
4. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе (на примере воды, серы) и двухкомпонентной конденсированной системе (водные растворы, расплавы неорганических веществ).
5. Металлы 1 и 2 группы. Характерные свойства простых веществ и соединений, общие закономерности в изменении свойств.
6. Элементы 13 – 17 групп. Характерные свойства простых веществ и соединений, закономерности в изменении свойств по одной выбранной группе.
7. Переходные элементы (d- и f-). Особенности химии соединений 3d-металлов (степени окисления, магнитные свойства, окраска).
8. Сравнение физических и химических свойств простых веществ и соединений выбранной группы d-элементов.

9. Неорганические координационные соединения: строение, изомерия. Описание электронного строения в теории кристаллического поля. Связь электронного строения со свойствами соединений.

10. Методы синтеза неорганических соединений. Синтез простого вещества (металла) из природного сырья (2 – 3 примера).

Органическая химия

1. Химические свойства насыщенных углеводородов (алканов). Свободнорадикальные и электрофильные реакции замещения. Свободнорадикальный цепной механизм: основные стадии и закономерности. Факторы, влияющие на стабильность свободных радикалов. Свободнорадикальные реакции замещения в ненасыщенных соединениях – аллильное и бензильное бромирование.

2. Алкены. Структура и реакционная способность двойной связи. Реакции присоединения. Механизм электрофильного присоединения и основные закономерности. Регио- и стереоселективность присоединения. Реакции гидрирования, гидроборирования, гидрогалогенирования и гидроксирования.

3. Диены с кумулированными, сопряженными и изолированными двойными связями – структура и особенности реакционной способности. Реакции сопряженных диенов. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле. Циклоприсоединение: реакция Дильса-Альдера.

4. Особенности химических свойств алкинов. Структура тройной связи. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов в реакциях электрофильного присоединения. СН-кислотность алкинов-1 и нуклеофильные реакции ацетиленид-анионов (нуклеофильное замещение с алкилгалогенидами и присоединение к карбонильной группе). Ацетилен-алленовая перегруппировка и ее использование для целенаправленного смещения тройной связи.

5. Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (SN1- и SN2-механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизма. Зависимость механизма реакции от структурных факторов в исходном соединении. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность. Роль растворителя (среды) в SN1- и SN2-процессах. Межфазный катализ в SN2-процессах. Методы создания хорошей уходящей группы.

6. Реакции β-элиминирования. Механизмы β-элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы определяющие направление элиминирования. Стереохимия E2 элиминирования. Конкуренция E1 и SN1 реакций. Конкуренция E2 и SN2 реакций. Факторы влияющие на эту конкуренцию. Использование E1- и E2- элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

7. Активные металлоорганические соединения в органической химии. Методы синтеза литий- и магнийорганических соединений из галогенпроизводных и СН- кислот. Медьорганические соединения: синтез диалкил- и диарилкупратов. Литий-, магнийорганические соединения и купраты в синтезе алканов, первичных, вторичных и третичных спиртов, кетонов, карбоновых кислот.

8. Карбонильные соединения. Электрофильность карбонильного углерода, влияние структуры и заместителей на реакционную способность карбонильной группы в альдегидах и кетонах.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов. Механизм, тетраэдрический интермедиат, кислотно-основной катализ. Защита карбонильной группы. 1,3-дителианы. Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов. Взаимодействие карбонильных соединений с первичными и вторичными аминами. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны.

9. Енолизуемые карбонильные соединения. Кето-енольная таутомерия, влияние структуры карбонильного соединения на константу равновесия, кислотно-основной катализ таутомерного превращения. Енолы карбонильных соединений в реакциях галогенирования, изотопного обмена (дейтерирования) и рацемизации оптически-активных форм. Енолят-ионы, методы их генерирования в равновесных и кинетически-контролируемых условиях. Альдольная конденсация альдегидов и кетонов. Механизм реакции, кислотно-основной катализ. Направленная альдольная конденсация с использованием литиевых и кремниевых енолятов. Енамины и их использование в синтезе.

10. Ароматичность. Критерии ароматичности: теоретические (правило Хюккеля) и экспериментальные (структурный, магнитный, термодинамический). Строение бензола. Формула Кекуле. Современные представления о строении бензола. Другие ароматические соединения: аннулены, циклические ионы, конденсированные ароматические углеводороды, гетероциклы. Антиароматичность.

Физическая химия

1. Законы и постулаты химической термодинамики, их использование для решения химических задач.

2. Термодинамические свойства химических соединений: способы расчета и экспериментального определения на примере одной из функций C_v , (C_p) , S , U , H , F , G (по выбору учащегося).

3. Химическое равновесие: константа равновесия, расчет равновесного состава в системах различного типа (по выбору учащегося: гомогенные, гетерогенные, газовые или конденсированные).

4. Фазовые равновесия: способы расчета и экспериментальные исследования на примере системы любой компонентности. Использование фазовых диаграмм при решении практических задач.

5. Феноменологическая кинетика сложных реакций: общие принципы составления кинетических схем, определения их параметров (на примере одного типа реакций по выбору учащегося). Квазистационарное приближение и границы его применимости.

6. Теории химической кинетики, сравнение их возможностей для описания реакций различного типа (разной молекулярности, в газовой и конденсированной фазе).

7. Общие закономерности и существенные различия гомогенного и гетерогенного катализа. Схема каталитической реакции (по выбору учащегося: гомогенный, гетерогенный или ферментативный катализ). Определение параметров из экспериментальных данных. Примеры каталитических процессов.

8. Электронные состояния молекулярных систем: основные физические модели и способы описания.

9. Колебательная спектроскопия (ИК и КР): основные физические модели, используемые в молекулярной спектроскопии для интерпретации экспериментальных данных.
10. Резонансные методы (ЯМР и ЭПР): теоретические основы и использование для изучения строения веществ (на примере одного метода по выбору учащегося).

Химия биологических объектов

1. Структура и функции белка. Первичная структура белка. Структура и свойства аминокислот, общие свойства протеиногенных аминокислот. Пептидная связь, полипептидная цепь. Вторичная структура белка: альфа-спираль, бета-складчатые слои. Надвторичные структуры и третичная структура белка. Четвертичная структура белка. Глобулярные и фибриллярные белки. Функции белков.
2. Ферменты как биологические катализаторы. Принципы классификации и номенклатура ферментов. Понятие активного центра, субстрата, кофактора, ингибитора. Понятие о фермент-субстратном комплексе. Уравнение Михаэлиса-Ментена. Константа Михаэлиса. Влияние температуры и pH на кинетику ферментативных реакций. Необратимые и обратимые ингибиторы ферментов.
3. Механизм связывания субстратов в активном центре ферментов. Химическая связь, водородная связь, электростатические взаимодействия, комплексы с переносом заряда. Многоцентровый характер взаимодействия. Концепция структурного соответствия. Механизм напряжения и концепция индуцированного соответствия. Конформационная подвижность.
4. Комплексообразование ионов металлов с белками. Химические механизмы участия ионов металлов в ферментативном катализе. Гемы, негемовые железо-серные комплексы, ионы меди в структуре белков. Окислительно-восстановительные реакции с участием ионов металлов и их роль в ферментативном катализе. Металл-содержащие оксидоредуктазы.
5. Основные типы молекулярных орбиталей и электронных состояний, пи-электроны, энергия делокализации. Оптическая плотность. Схема Яблонского для сложных молекул. Принцип Франка - Кондона и законы флуоресценции. Люминесценция биологически важных молекул. Природа гиперхромного и гипохромного эффектов.
6. Перенос электрона в биологических системах. Простейшие представления о теории внешнесферного переноса электрона (теория Маркуса). Понятие об обменном взаимодействии электронов и интеграле перекрытия. Энергия реорганизации среды, различные типы релаксационных процессов в белках. Неадиабатическое и адиабатическое приближение. Комбинированная адиабатическо-неадиабатическая модель.
7. Биофизика фотосинтеза. Пигментная антенна. Закономерности переноса электрона по системе хромофоров в структуре реакционных центров. Сопряженные с переносом электрона процессы запасаения энергии в бактериальном и растительном фотосинтезе. Перенос протонов и ионов в биологических системах. Сопряжение реакций переноса электрона и протона на примере цитохром с оксидазы.
8. Структура нуклеиновых кислот. Первичная структура, азотистые основания, нуклеозиды, нуклеотиды, полинуклеотидная цепь. Вторичная структура нуклеиновых кислот, комплементарные взаимодействия, А-, В-, Z-формы ДНК. Плавление и ренатурация, отжиг нуклеиновых кислот.

9. Репликация. Полуконсервативный механизм репликации. Репликация кольцевой и линейной ДНК, механизм репликации «катящееся кольцо». Лидирующая и отстающая цепи ДНК, фрагменты Оказаки. Структура репликационной вилки. Этапы репликации. Корректирующая активность ДНК-полимераз. Полимеразная цепная реакция.

10. Понятие гена. Оперон, работа Лас-оперона. Общие свойства РНК-полимераз, общая схема полимеризации РНК. Транскрипционный комплекс – сборка и структура. Элонгация транскрипции, рабочий цикл РНК-полимеразы. Процессинг мРНК, кэпирование, полиаденилирование, сплайсинг. Экзон-интронная структура генов эукариот.