

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор



Сергій ОКОВИТИЙ

« 30 » 2025 р.

ПОГОДЖЕНО

Проректор з наукової роботи

Олег МАРЕНКОВ

« 05 » 2025 р.

ПРОГРАМА
ВСТУПНОГО ІСПИТУ ДО АСПІРАНТУРИ
для здобуття ступеня доктора філософії
на основі освітнього ступеня магістра (освітньо-кваліфікаційного рівня спеціаліста)
за спеціальністю ЕЗ Хімія
освітньо-наукова програма Хімія



Розглянуто на засіданні вченої ради
факультету хімічного
від «20» травня 2025 р.; протокол №9

Голова вченої ради Віктор ВАРГАЛЮК (Віктор ВАРГАЛЮК)

Дніпро-2025

Програма вступного іспиту для конкурсного відбору вступників до аспірантури для здобуття ступеня вищої освіти доктора філософії (PhD) за спеціальністю **ЕЗ Хімія** освітньо-наукова програма **Хімія** (на основі освітнього ступеня магістра (освітньо-кваліфікаційного ступеня спеціаліста) – Д.: ДНУ, 2025. – 15 с.

Розробники:

1. Оковитий С.І., доктор хімічних наук, професор, гарант освітньої програми, проректор з наукової роботи.
2. Вишнікін А.Б., доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії.
3. Стець Н.В., кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії.
4. Чернявська А.Ю., кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії та хімічної технології

Розглянуто та затверджено на засіданні вченої ради хімічного факультету (протокол № 9 від 20.05.2025 р.).

Голова вченої ради хімічного факультету
професор



Варгалюк В.Ф.

Гарант освітньо-наукової програми «Хімія»



Оковитий С.І.

КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ СКЛАДАННЯ ВСТУПНОГО ВИПРОБУВАННЯ

Екзаменаційні білети зі вступного випробування включають по 2 питання (максимальний бал за кожне питання -60), що потребують розгорнутої відповіді текстового характеру (з різних розділів програми) та 1 розрахункове завдання (максимальний бал -80).

Оцінювання знань здійснюється за 200-бальною шкалою.

Тривалість вступного випробування – 120 хв.

Критерії оцінювання знань

0-119 балів виставляються вступнику в аспірантуру, який робить принципові помилки у відповідях, не може надати обґрунтованні відповіді на питання білету, неспроможний розв'язувати розрахункові завдання з хімії.

120-160 балів виставляються вступнику в аспірантуру, який демонструє знання в неповному обсязі, слабо орієнтується у програмному матеріалі, не знає основних понять хімії, допускає істотні помилки з викладення програмного матеріалу, відчуває значні труднощі при розв'язанні розрахункових завдань з хімії.

161-180 балів виставляються вступнику в аспірантуру, який твердо знає програмний матеріал, грамотно і по суті викладає його, який не допускає істотних недоліків у відповіді на поставлені запитання. У відповідях користується лише основною літературою, підручниками, посібниками. У розкритті змісту питань були допущені незначні помилки у формулюванні термінів і категорій, або недостатнє висвітлення екзаменаційних питань. Відсутні труднощі при розв'язанні розрахункових завдань з хімії.

181-200 балів виставляються вступнику в аспірантуру, який глибоко та міцно засвоїв програмний матеріал, вичерпно, послідовно, грамотно й логічно його викладає, у відповіді якого тісно пов'язується теорія хімії з практикою. При цьому вступник не зазнає труднощів з відповіддю на поставленні завдання. Показує обізнаність з монографічною літературою, інформаційними джерелами в галузі хімії. Відсутні труднощі при розв'язанні розрахункових завдань з хімії.

Передмова

Метою програми є перевірка знань з хімії. Питання програми дають можливість виявити:

- рівень засвоєння основних законів хімії;
- розуміння хімічних теорій та меж їх застосування, знання історії розвитку хімічної науки;
- знання основних хімічних величин та співвідношень між ними;
- знання властивостей хімічних елементів та сполук, що вони утворюють;
- знання внутрішньої будови речовин, методів їх дослідження;
- вміння застосовувати теоретичні знання для розв'язання конкретних завдань (ідентифікація речовин, очистка речовин, побудова діаграм стану).

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Основні положення і поняття атомно-молекулярної теорії. Атом, молекула, іон. Проста і складна речовина. Хімічний елемент. Атомна одиниця маси. Відносні атомна та молекулярна маси. Кількість речовини. Моль. Молярна маса, молярний об'єм. Характеристика агрегатних станів речовини. Закони газового стану. Реальні гази.

1. Фундаментальні закони хімії (збереження і перетворення енергії, збереження кількості руху та електричного заряду, сталості складу Пруста, еквівалентів Ріхтера-Дальтона, закон кратних відношень Дальтона). Основні класифікаційні поняття: система, тіло, фаза, компонент, індивід. Сполуки постійного і змінного складу. Дальтоніди та бертоліди. Хімічна формула. Види хімічних формул. Методи визначення молекулярних і атомних мас.

2. Закономірності перебігу хімічних реакцій. Хімічна термодинаміка. Термодинамічні параметри. Функції стану. Внутрішня енергія. Тепловий ефект реакції. Ізобарні та ізохорні хімічні процеси. Ентальпія. Перший закон термодинаміки. Закони термохімії: Лавуазьє-Лапласа та Гесса. Ентальпія утворення хімічних сполук. Термохімічні рівняння. Направленість перебігу хімічних реакцій. Хімічна спорідненість. Принцип Томсона-Бертло. Параметри інтенсивності та екстенсивності. Термодинамічна імовірність. Ентропія. Другий закон термодинаміки. Зміна ентропії в хімічних процесах. Енергія Гіббса та її зміна. Термодинамічний аналіз можливості і направленості перебігу хімічних реакцій.

3. Хімічна кінетика і рівновага. Хімічні реакції в гомогенних та гетерогенних системах. Швидкість гомогенних реакцій. Фактори, що визначають швидкість хімічної реакції. Хімічна рівновага в гомогенних і гетерогенних системах. Константа рівноваги. Взаємозв'язок між константою рівноваги і енергією Гіббса. Вплив зовнішніх факторів на хімічну рівновагу. Принцип Ле Шательє-Брауна і його значення в хімії.

4. Дисперсні системи. Розчини. Класифікація розчинів за агрегатним станом їх компонентів: газові, рідкі, тверді розчини. Розчинення як фізико-хімічний процес. Теорії розчинів. Сольватація (гідратація). Сольвати (гідрати). Способи вираження концентрації розчинів. Розчинність речовини. Коефіцієнт розчинності. Насичені, ненасичені та пересичені розчини. Теорії розчинності. Вплив на розчинність природи компонентів розчину, температури і тиску. Розчинність твердих речовин. Криві розчинності. Розчинність рідин. Критична температура розчинення. Закон розподілу Нернста. Екстракція. Розчинність газів. Залежність розчинності газів від температури та тиску. Азеотропні суміші. Закон Генрі.

5. Колігативні властивості розчинів. Фазові рівноваги. Діаграма стану води та правило фаз Гіббса. Тиск пари розчинів. Температури замерзання і кипіння розчинів. Закони Рауля. Діаграма стану розчину. Кріоскопія і ебуліоскопія. Осмос. Осмотичний тиск. Закон осмотичного тиску.

6. Властивості розчинів електролітів. Теорія електролітичної дисоціації. Ступінь електролітичної дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Електропровідність розчинів. Рівновага в розчинах слабких електролітів. Константа електролітичної дисоціації. Ступінчаста дисоціація. Закон розбавлення Оствальда. Властивості розчинів сильних електролітів. Іонні асоціати. Активність іонів. Коефіцієнт

активності. Іонна сила розчину. Кислотно-основна дисоціація. Електролітична дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий показник середовища. Малорозчинні електроліти. Добуток розчинності. Реакції обміну між електролітами. Реакції нейтралізації та гідролізу. Гідроліз солей. Ступінь гідролізу. Константа гідролізу. Взаємозв'язок ступеня та константи гідролізу.

7. Теорії кислот та основ. Електролітична теорія Арреніуса. Теорія сольвосистем (Франклін, Кеді). Протонна теорія Бренстеда-Лоурі. Електронна теорія Льюїса. Хімічна теорія Ганча. Позитивно-негативна теорія Усановича. Теорія жорстких та м'яких кислот і основ Пірсона.

8. Електрохімічні процеси. Електродні потенціали металів. Електрохімічний ряд напруг металів. Хімічні джерела електричної енергії. Гальванічні елементи. Електрорушійна сила гальванічних елементів. Відновні й окисні потенціали. Вплив концентрації, температури, середовища і комплексоутворення на потенціали. Рівняння Нернста. Концентраційні елементи. Акумулятори. Електроліз. Окисно-відновні процеси під час електролізу. Електроліз розплавів і водних розчинів електролітів. Закони електролізу. Електрохімічний еквівалент. Корозія металів, її типи. Способи захисту металів від корозії. Окисно-відновні реакції. Процеси окиснення і відновлення. Окисники і відновники. Типи окисно-відновних реакцій. Методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій: алгебраїчний, електронного балансу, аналізу ступенів окиснення, напівреакцій.

9. Будова атомів. Розвиток уявлень про складність будови атомів. Ядерна модель Резерфорда. Закон Мозлі. Атомні спектри. Рівняння Рідберга. Двоїста природа світла. Рівняння Планка. Основні ідеї квантової механіки. Будова атома Бора-Зоммерфельда. Постулати Бора. Квантово-механічна модель атома. Корпускулярно-хвильовий дуалізм мікросвіту. Принцип невизначеності Гейзенберга. Хвильове рівняння Шредінгера. Хвильові функції атома водню та електронні орбіталі. Характеристика стану електрона квантовими числами. Будова багатоелектронних атомів. Атомні ядра, їхній склад та будова. Протонно-нейтронна модель ядра. Нукліди. Ізотопи, ізотони, ізобари. Енергія зв'язку. Радіоактивність. Закон радіоактивного розпаду. Закон зміщення. Радіоактивні ряди. Ядерні реакції. Термоядерні реакції. Мічені атоми. Радіохімія. Радіаційна хімія. Дія на організм радіоактивного випромінювання.

10. Хімічний зв'язок і будова молекул. Типи хімічного зв'язку. Ковалентний зв'язок. Умови утворення ковалентного зв'язку. Метод валентних зв'язків. Механізми утворення ковалентного зв'язку. Особливості ковалентного зв'язку: насичуваність і напрямленість. Способи перекривання електронних орбіталей. Одинарний і кратні зв'язки. Гібридизація атомних орбіталей. Типи гібридизації. Просторова конфігурація молекул. Метод молекулярних орбіталей. Енергетичні діаграми розподілу електронів на молекулярних орбіталях. Порядок зв'язку. Розподіл електронів на молекулярних орбіталях гомо- і гетероядерних молекул. Іонний зв'язок. Умови утворення іонного зв'язку. Ненапрямленість і ненасиченість іонного зв'язку. Іонні кристали. Координаційне число іона в кристалі. Енергія іонного кристала. Стала Маделунга. Термохімічний цикл Борна-Габера та обчислення енергії кристалічної ґратки. Водневий зв'язок, природа і особливості водневого зв'язку. Металічний зв'язок. Теорія металічного стану. Енергетичні зони: валентна, провідності, заборонена. Типи твердих тіл: провідники, напівпровідники і діелектрики. Міжчастинкові взаємодії. Природа міжмолекулярних сил. Ван-дер-Ваальсова взаємодія молекул: орієнтаційна, індукційна, дисперсійна. Енергія міжмолекулярної взаємодії.

11. Періодичний закон і періодична система хімічних елементів. Періодичний закон Д.І. Менделєєва і його загальнонаукове і філософське значення. Структура періодичної системи елементів.

12. Склад і будова комплексних сполук. Координаційна теорія Вернера. Комплексоутворювачі. Типи лігандів. Дентатність і лігандність. Комплексоутворення дисоціація комплексних сполук. Константи стійкості комплексних іонів. Класифікація комплексних сполук. Номенклатура комплексних сполук. Просторова конфігурація та ізомерія комплексних сполук. Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках. Квантовомеханічні методи пояснення хімічного зв'язку в комплексних сполуках: метод валентних зв'язків, теорія кристалічного поля, метод молекулярних орбіталей.

13. Гідроген. Фізичні та хімічні властивості водню. Форми знаходження в природі. Способи добування. Застосування водню. Гідриди. 15. Елементи сьомої групи. Загальна характеристика. Будова атомів. Характеристика елементів. Особливості фтору. Фізичні та хімічні властивості простих речовин. Форми знаходження галогенів у природі. Способи добування. Застосування галогенів. Галогеноводні. Галогеноводневі кислоти. Оксигеновмісні сполуки галогенів. Порівняльна стійкість і

окисна здатність.

16. Підгрупа Мангану. Фізичні та хімічні властивості простих речовин. Добування і застосування. Оксиди і гідроксиди. Стійкість, кислотно-основні та окисно-відновні властивості. Перманганати. Окиснювальні властивості перманганатів у кислому, лужному і нейтральному середовищах.

17. Елементи шостої групи. Особливості кисню. Фізичні властивості. Алотропні модифікації Оксигену. Вода. Аномалія фізичних властивостей води. Важка вода. Пероксиди, надпероксиди та озоніди. Сульфур. Гідрогенсульфід і сульфідна кислота. Добування і застосування халькогеноводнів. Халькогеніди: середні і кислі. Поліхалькогеніди. Оксигенвмісні сполуки халькогенів. Сульфідна, селенідна і телуритна кислоти. Сульфатна, селенатна і телуратна кислоти. Будова молекул і аніонів кислот. Властивості кислот. Полісульфатні кислоти. Олеум. Промислові методи добування сульфатної кислоти та її застосування. Сульфати. Гідрогенсульфати. Дисульфати. Селенати і телурати. Тіокислоти та їхні солі. Тіосульфати. Відновні властивості натрій тіосульфату та його застосування. Політіонатні кислоти та їхні солі. Будова їхніх молекул. Стійкість і окисно-відновні властивості кислот і їхніх солей. Пероксокислоти сульфуру та їхні солі. Пероксосульфати. Галогеніди і оксогалогеніди Сульфуру, Селену і Телуру.

18. Підгрупа Хрому. Фізичні та хімічні властивості простих речовин. Оксиди d-елементів VI групи, їхня стійкість, кислотно-основні та окисно-відновні властивості. Відношення до води, кислот і лугів. Добування. Гідроксиди. Склад і особливості будови хром(III) гідроксиду. Хроматна, молібдатна і вольфраматна кислоти, їхня стійкість, кислотні та окиснювальні властивості. Солі d-елементів VI групи. Хромати, молібдати, вольфрамати. Поліхромати, полімолібдати, полівольфрамати. Взаємний перехід хроматів у дихромати. Окисні властивості хроматів і дихроматів. Кристалогідрати. Подвійні солі. Комплексні сполуки. Карбоніли. Кластерні галогеніди. Пероксидні сполуки. Стійкість і окиснювальна здатність пероксосполук. Порівняння властивостей елементів підгрупи Хрому з властивостями халькогенів.

19. Елементи п'ятої групи. Підгрупа Нітрогену. Водневі сполуки. Аміак. Добування. Рідкий аміак як розчинник. Розчинність у воді. Солі амонію. Аміди, іміди, нітриди. Реакції окиснення. Застосування аміаку. Гідразин. Хімічні властивості. Солі гідразонію. Гідроксиламін. Хімічні властивості. Солі гідроксиламонію. Азидна кислота. Хімічні властивості. Оксигенвмісні сполуки нітрогену та їхні похідні. Оксиди. Нітритна кислота. Нітрити. Нітратна кислота. Нітрати. Властивості нітратів. Термічний розклад нітратів. Застосування нітратної кислоти та її солей. Азотні добрива. Оксиди Фосфору, Арсену, Стибію і Бісмуту. Оксигеновмісні кислоти Фосфору та їх солі. Фосфорні добрива.

20. Підгрупа Ванадію. Оксиди і гідроксиди. Кислотно-основні властивості. Сполуки елементів з неметалами. Галогеніди.

21. Елементи четвертої групи. Підгрупа Карбону. Особливості хімічних зв'язків Карбону і Силіцію. Особливості вуглецю. Прості речовини. Поліморфні модифікації. Особливості їхньої будови. Напівпровідникові властивості силіцію і германію. Хімічні властивості. Оксигеновмісні сполуки та їхні похідні. Оксиди Карбону. Карбоніли металів. Карбонатна кислота та її солі. Властивості кислот. Карбонати, гідрогенкарбонати, гідроксокарбонати. Термічна стійкість карбонатів. Застосування. Оксиди Силіцію. Силікатні кислоти та їхні солі. Алюмосилікати. Скло. Ситали. Оксиди і гідроксиди Германію, Стануму і П्लомбуму, їхня порівняльна стійкість, кислотно-основні та окисно-відновні властивості. Сполуки з металами. Карбіди. Типи карбідів. Карборати. Силіциди.

22. Підгрупа Титану. Оксиди та гідроксиди. Солі: титанати, цирконати, гафнати. Властивості солей. Сполуки з неметалами. Оксогалогеніди. Галогенокомплекси. Халькогалогеніди.

23. Елементи третьої групи. Підгрупа Бору. Борани. Бор оксид та його похідні. Боратні кислоти та їхні солі. Натрій тетраборат. Галогеніди бору. Тетрафтороборатна кислота. Фтороборати. Бор нітрид. Поліморфні модифікації. Властивості. Боразол. Борида. Алюміній оксид. Гідроксиди. Кислотно-основні властивості. Відношення до кислот, лугів. Солі Алюмінію в аніонній і катіонній формах. Галій, Індій, Талій. Властивості речовин та їхніх сполук.

24. Підгрупа Скандію. Родини лантановидів та актиновидів. Рідкісноземельні елементи. Підродини Церію та Ітрію. Оксиди. Гідроксиди. Солі. Сполуки з неметалами та металами. Сполуки актиновидів (+3).

25. Підгрупа Берилію. Лужноземельні метали.

26. Підгрупа Цинку. Фізичні і хімічні властивості простих речовин. Оксиди і гідроксиди. Солі.

Кристалогідрати. Солі цинку в катіонній та аніонній формах. Солі Меркурію (+1). Гідроліз солей. Комплексні сполуки.

27. Елементи першої групи. Підгрупа лужних металів. Підгрупа Купруму. Здатність до утворення катіонної та аніонної форм, комплексоутворення. Галогено-, ціано-, аміно-, аквакомплекс. Тетрахлороауратна кислота та її солі.

28. Елементи восьмої групи. Підгрупа інертних елементів. Родина фероїдів. Оксиди. Гідроксиди. Солі. Кристалогідрати. Подвійні солі. Основні солі. Солі в катіонній та аніонній формах. Властивості солей. Стійкість. Гідроліз. Ферити. Ферати. Принципи добування. Комплексні сполуки. Відносна стійкість простих і комплексних солей. Акво-, аміно-, гідроксо-, ціано-, тіоціанокомплекс. Карбоніли. Багатоядерні комплекси.

29. Родина платиноїдів.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

1. Метрологічні основи хімічного аналізу. Класифікація похибок при аналізі. Систематичні та випадкові похибки. Похибки окремих етапів аналітичного процесу. Причини систематичних похибок. Правильність, відтворюваність, прецизійність, та збіжність результатів аналізу. Аналітичний сигнал. Аналітичні реакції та реагенти, вимоги до них. Чутливість, специфічність та селективність реакцій. Метрологічні характеристики аналітичних методів. Статистична обробка результатів вимірів. Закон нормального розподілу випадкових похибок, Середнє, дисперсія, стандартне відхилення. Способи оцінки правильності: метод добавок, метод подвоєння наважки, використання стандартних зразків. Чутливість методів, межа виявлення, нижня та верхня межі кількісного визначення.

2. Рівновага в гомогенній системі. Константа рівноваги та способи її вираження. Теорія Дебая-Хюккеля. Коефіцієнт активності. Теорія Бренстеда-Лоурі, сучасні уявлення про кислоти та основи. Константи кислотності і основності, їх взаємозв'язок. Властивості розчинників, їх автопротоліз. Розрахунок рН розчинів протолітів різного типу та їх сумішей. Буферні розчини. Буферні розчини та їх властивості. Буферна ємність.

3. Рівновага між твердою фазою і розчином. Добуток розчинності та його зв'язок із розчинністю. Фракційне осадження. Вплив різних факторів на розчинність. Розчинність осадів в кислотах. Кінетика утворення осадів. Властивості кристалічних та аморфних осадів. Умови їх утворення. Старіння осадів. Причини забруднення осадів: сумісне осадження, співосадження, післяосадження. Класифікація різних видів співосадження (адсорбція, оклюзія, ізоморфізм та ін.). Концентрування мікроелементів співосадженням на неорганічних колекторах). Гравіметрія. Суть методу та межі його застосування. Вимоги до осаджуваної та гравіметричної форм. Найважливіші неорганічні та органічні осаджувачі.

4. Методи розділення та концентрування. Вибір методів та їх оцінка. Константа екстракції, константа, та коефіцієнт розподілу, ступінь витягнення. Коефіцієнт концентрування. Екстракція. Теорія екстракційних методів. Закон розподілу. Класифікація екстракційних систем. Природа і характеристика екстрагентів. Селективне розділення елементів шляхом підбору органічних розчинників, зміни рН водної фази, маскування та демаскування. Хроматографія, основні її види. Кінетична теорія, основні теоретичні положення. Типи стаціонарних і рухливих фаз. Іонний обмін, іонна та іонообмінна хроматографія. Газова хроматографія. Високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ). Капілярний електрофорез. Основні теоретичні положення, типи детекторів

5. Титриметричний аналіз та його види. Вимоги до реакцій. Відтворюваність титриметричних методів. Способи вираження концентрації розчинів у титриметрії. Точка еквівалентності і кінцева точка титрування. Первинні та вторинні стандарти, вимоги до них. Методи окремих наважок та піпетування. Обчислення результатів аналізу.

6. Протолітометрія. Титранти: сильні кислоти та основи. Кислотно-основні (кольорові) індикатори. Принцип побудови кривих титрування для протолітів різних типів, та вибір індикатора в залежності від типу кривої. Індикаторні похибки. Первинні стандарти методу протолітометрії. Принципи застосування титрування у неводних середовищах. Приклади застосування кислотно-основного титрування в аналізі: визначення кислот, основ, солей, оксидів, проведення елементного аналізу (Нітрогену за методом К'ельдаля). Титрування сумішей. Застосування методу для визначення

фосфатної, карбонатної кислот. Аналіз суміші натрію карбонату та гідрокарбонату.

7. Метод осадження. Загальна характеристика та побудова кривих титрування. Способи визначення точки еквівалентності. Аргентометрія. Адсорбційні індикатори, принцип їх дії. Меркуриметрія: індикатори методу та сфери застосування.

8. Окисно-відновні реакції в аналітичній хімії. Оборотної і необоротні окисно-відновні системи та їх потенціали (реальні). Вплив різних факторів на величину редокс-потенціалів. Напрямок протікання реакцій окиснення-відновлення. Рівняння Нернста. Константа рівноваги окисно-відновної реакції та її зв'язок з величинами стандартних потенціалів. Побудова кривих титрування та методи визначення кінцевої точки титрування. Індикатори методу, принцип їх дії. Індикаторні похибки. Перманганатометрія: первинні стандарти, особливості методу та сфери застосування. Дихроматометрія: особливості методу та застосування. Йодометрія: особливості методу та його застосування. Броматометрія: особливості методу та застосування.

9. Комплексні сполуки в аналітичній хімії. Класифікація комплексних сполук та їх застосування в аналітичній хімії. Кількісна характеристика комплексних сполук (константи стійкості, функція утворення та закомплексованості). Вплив комплексоутворення на розчинність сполук. Вимоги до реакцій комплексоутворення, які використовують в титриметрії. Меркуриметрія: індикатори методу та практичне застосування. Комплексонометрія. Особливості амінополі карбонових кислот. Способи комплексонометричного титрування. Металохромні індикатори та вимоги до них. Побудова кривих титрування в методі комплексонометрії. Практичне застосування методу.

10. Оптичні методи аналізу. Спектр електромагнітного випромінювання та його основні характеристики. Спектри атомів і молекул. Основні і збуджені стани атомів і молекул. Спектральні лінії та їх характеристика. Атомно-емісійний аналіз. Джерела атомізації і збудження: електричний розряд, полум'я, індуктивно-зв'язана плазма, лазер. Фізичні та хімічні процеси в джерелах атомізації. Якісний і кількісний атомно-емісійний аналіз. Рівняння зв'язку та методи кількісного визначення. Значення стандартів. Атомно-абсорбційний аналіз. Теоретичні основи методу. Засоби атомізації. Джерела монохроматичного випромінювання та вимоги до них. Кількісний аналіз. Рівняння зв'язку. Гібридні і непрямі методи. Емісійна та атомно-абсорбційна фотометрія полум'я. Значення спектральних методів в аналізі об'єктів довкілля.

11. Фотометричний аналіз. Основний закон світлопоглинання та межі його застосування. Молярний коефіцієнт поглинання та його значення. Реакції, що використовуються у фотометричних методах та вимоги до них. Методи фотометрії. Сполучення фотометрії з титриметрією та екстракцією. Диференційна спектроскопія. Метрологічні характеристики фотометричних методів – чутливість, (нижня межа визначуваних концентрацій, C_N), вибірковість, інтервал визначуваних вмістів. Фотометричні методи визначення Fe, Mn, Ni, Cu, Cr, Ti, P, Si.

12. Кінетичні методи аналізу. Рівняння зв'язку. Поняття про індикаторну речовину та індикаторну реакцію. Фактори, що впливають на швидкість реакцій. Особливості визначень кінетичними методами.

13. Електрохімічні методи аналізу. Класифікація електрохімічних методів. Електрохімічний ланцюг. Рівноважні та нерівноважні електрохімічні сигнали. Явища, що виникають при проходженні струму (поляризація, омичний спад напруги). Поляризаційні криві. Електрогравіметричний аналіз. Рівноважний потенціал і потенціал розкладання. Перенапруга, види і значення. Розділення металів електролізом. Внутрішній електроліз. Електроліз зі ртутним катодом.

14. Кулонометричний аналіз. Зв'язок з електрогравіметриєю. Закони Фарадея. Пряма кулонометрія, кулонометричне титрування та його особливості. Метрологічні характеристики методу.

15. Кондуктометрія. Питомі і еквівалентні електропровідності та зв'язок між ними. Кондуктометрія і кондуктометричне титрування. Реакції, що застосовуються в кондуктометрії. Застосування кондуктометрії.

16. Потенціометричний аналіз. Механізм електродних процесів: іонно-електронний, іонообмінний. Класифікація і характеристика електродів. Іоноселективні електроди. Пряма потенціометрія та її особливості. Способи знаходження концентрацій. Іонометричний контроль об'єктів довкілля. Потенціометричне титрування. Реакції, що використовуються в потенціометричному титруванні та вимоги до них. Стрибок титрування та фактори, що його визначають. Застосування потенціометричного титрування для визначення фізичних констант. Неводне титрування.

17. Вольтамперометрія. Класифікація методів. Класична полярографія. Полярограма, умови одержання і опис. Граничний дифузійний струм. Рівняння Ільковича. Якісний і кількісний полярографічний аналіз. Аналіз комплексних сполук. Сучасні різновиди вольтамперометрії: пряма і інверсійна, зміннострумова, осцилополярографія, диференціально-імпульсна. Застосування інверсійної вольтамперометрії в аналізі об'єктів довкілля. Вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу при дослідженні кінетики електродних процесів. Поєднання полярографії з титриметрією. Амперометричне титрування. Вибір потенціалу індикаторного електрода. Криві титрування, їх обробка і використання. Застосування амперометричного титрування.

18. Основні об'єкти аналізу. Аналіз чистих речовин на домішки. Об'єкти довкілля, особливості аналізу. Відбір проб для аналізу. Репрезентативність проби. Відбір проб гомогенного та гетерогенного складу. Основні способи переведення проби у форму, необхідну для аналізу. Автоматизація для аналізу і використання ЕОМ в аналітичній хімії. Проточно-інжекційний та послідовний інжекційний методи аналізу. Значення ЕОМ у плануванні експерименту.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

1. Просторова будова органічних сполук. Види просторової ізомерії. Оптична ізомерія. D,L- і R,S-системи в номенклатурі органічних сполук. Типи хімічних зв'язків в органічних сполуках. Класифікація реакцій органічних сполук. Реакції заміщення, приєднання, відщеплення, перегрупування. Радикальні, електрофільні та нуклеофільні реагенти.

2. Вуглеводні аліфатичного ряду.

Алкани: методи синтезу і хімічні властивості алканів; реакційна здатність первинного, вторинного і третинного атомів карбону в реакціях заміщення. *Алкени:* природа подвійного зв'язку; методи синтезу алкенів, реакції відщеплення (елімінування); механізм та стереохімія реакцій елімінування; правило Зайцева; реакції електрофільного приєднання до алкенів, їх механізм, поняття про π та σ -комплекси; правило Марковнікова; приєднання проти правила Марковнікова; окиснення і озоноліз алкенів; гідрування, гідроборування; реакції алкенів за участю алільного положення; делокалізація електронів у алільному вільному радикалі і карбокатионі. *Алкадієни:* типи дієнів; спряжені дієни, особливості будови та стереохімія, методи одержання; специфічні властивості та будова аленових та спряжених дієнів; π,π -спряження; 1,2- і 1,4-приєднання до спряжених дієнів; взаємодія спряжених дієнів з бромом, хлоро- і бромоводнями; кінетичний і термодинамічний контроль реакцій; гідрування; дієновий синтез. *Алкини:* природа потрійного зв'язку, sp -гібридизований стан атома карбону; методи синтезу і хімічні властивості; $C\equiv N$ -кислотність ацетилену, ацетиленіди та магнійорганічні похідні ацетилену. Приєднання до алкінів галогенів і хлороводню, води, гідрування; стереохімія цих реакцій. Приєднання спиртів, карбонових кислот; взаємодія ацетилену з кетонами та альдегідами; синтези на основі ацетилену.

3. Галогенопохідні вуглеводнів. Одержання і властивості. Загальні закономірності реакцій нуклеофільного заміщення галогенів. Нуклеофільність та основність. Карбокатиони, їх стійкість. Реакції S_N1 та S_N2 , вплив на них електронних і структурних факторів в молекулах галогеналкілів, природи відхідної групи, реагента, розчинника. Амбідентні йони. Використання реакцій нуклеофільного заміщення. Уявлення про участь розчинника в реакціях S_N1 -типу. Конкуренція реакцій заміщення та елімінування, механізми $E1$ та $E2$ реакцій, їх стереохімія. Галогеналкени. Хлориди і броміди алільного і вінільного типів. Причини різної рухливості галогену в алільному та вінільному положеннях. Синтези на основі магнійорганічних сполук.

4. Оксигеновмісні похідні аліфатичного ряду.

Спирти: одержання і властивості; кислотність; утворення асоціатів, водневий зв'язок; спирти та алкоголяти як основи; нуклеофільне заміщення гідроксилу; етери і епоксиди. *Альдегіди і кетони:* методи одержання, фізичні та хімічні властивості; взаємодія з нуклеофільними реагентами, реакції з магнійорганічними сполуками; відновлення і окиснення альдегідів і кетонів; енолізація альдегідів і кетонів під дією кислотних та основних агентів; амбідентний характер енолят-аніонів; реакції енольних форм; альдольно- кротонова конденсація; карбонільна і метиленова компоненти; конденсуючі агенти; вибір агента залежно від кислотності метиленової компоненти; α,β -ненасичені альдегіди і кетони, їх синтези. дикарбонільні сполуки. *Карбонові кислоти:* класифікація, методи одержання; синтези через ацетооцтовий та малоновий естери; будова карбоксилу; асоціація кислот;

індуктивний ефект та його вплив на кислотність; реакційні центри карбонових кислот; реакції карбонових кислот; одержання солей, хлорангідридів, естерів, ангідридів, амідів, нітрilів. Властивості функціональних похідних кислот; естери; механізм реакції естерифікації; використання ангідридів і хлорангідридів як ацилюючих реагентів; порівняння активності карбонільної групи карбонових кислот та їх функціональних похідних. Нітрили та амідів, їх взаємні перетворення. α, β -Ненасичені кислоти. Двохосновні кислоти, методи їх синтезу; оксалатна, малінова і бурштинова кислоти; синтези на основі малінового естеру; бромсукцинімід як галогенуючий агент; фумарова та малінова кислоти.

5. *Нітросполуки і аміни аліфатичного ряду.* Основність амінів. Залежність основності від кількості та природи замісників, зв'язаних з атомом азоту. Реакції амінів як нуклеофільних реагентів.

6. Поліфункціональні похідні аліфатичного ряду.

Гідроксикислоти: структурна та оптична ізомерія. Методи одержання α - і β -гідроксикислот. Загальні властивості гідроксикислот. Відмінності у дегідратації α -, β - і γ -гідроксикислот. *Альдегіди і кетокислоти:* методи одержання, властивості. Ацетооцтова кислота та її естер. Кето-єнольна таутомерія ацетооцевого естеру. Причини відносної стабільності єнольної форми. Реакції, характерні для кетонної та єнольної форм. Натрійацетооцевий естер. Кетонне та кислотне розщеплення ацетооцевого естеру та продуктів його алкілювання. Синтези на основі ацетооцевого естеру: кетонів, дикетонів, моно- і дикарбонових кислот. *Гідроксальдегіди і гідроксикетони:* їхні хімічні особливості; кільцево-ланцюгова таутомерія δ - і γ -оксосполук. *Вуглеводи:* моносахариди, кільцево-ланцюгова таутомерія, формули Хеуорса, хімічні властивості моносахаридів. Дисахариди і полісахариди. *Амінокислоти:* методи одержання, властивості, специфічні властивості амінокислот.

7. Аліциклічні вуглеводні та їх похідні.

8. *Сполуки ароматичного ряду. Бензол та його гомологи.* Електронна будова. Ароматичність. Хімічні властивості аренів. Реакції електрофільного заміщення в бензолі: алкілювання, галогенування, сульфування, нітрування, ацилювання тощо. Електрофільні реагенти та електрофільні частки. Механізм реакцій електрофільного заміщення та його експериментальне обґрунтування, π - та σ -комплекси. Лімітуюча стадія реакції. Зміна потенційної енергії в процесі електрофільного заміщення в молекулі бензолу та його похідних з електронодонорними та електроноакцепторними замісниками. Правила орієнтації електрофільного заміщення монозаміщених похідних бензолу. Класифікація замісників. Узгоджена та неузгоджена орієнтація в реакціях електрофільного заміщення. Механізми нуклеофільного заміщення.

9. *Алкілбензоли.* Методи одержання і властивості. Окремі представники аренів: бензол, толуол, кумол.

10. *Галогенопохідні ароматичних вуглеводнів.* Методи одержання, властивості. Галогенування як процес електрофільного заміщення в ароматичному ядрі. Каталізатори галогенування - кислоти Льюїса. Добування аренгалогенідів через ароматичні солі діазонію. Умови галогенування бензолу в ароматичне ядро і бічний ланцюг. Природа зв'язку карбон-галоген арилгалогенідів. Порівняння рухливості галогену в галогенобензолах, галогеналкілах, галогеновінілах та галогеналілах. Хімічні властивості арилгалогенідів. Реакції за участю галогену і бензольного ядра. Орієнтуюча дія галогенів. Ароматичні галогенопохідні з галогеном у бічному ланцюзі.

11. *Сульфокислоти та їх похідні.* Одержання і властивості. Сульфування бензолу та його гомологів. Зворотність реакції (причини). Сульфуючі агенти. Реакції арилсульфокислот за сульфогрупою. Сахарин.

12. *Нітросполуки.* Нітрування бензолу, алкілбензолів, галогенобензолів, фенолу, аніліну та інших похідних. Механізм реакції, доказ участі в ній нітроній-катиона. Нітруючі агенти. Орієнтація. Продукти відновлення нітросполук.

13. *Аміни.* Електронна будова молекули аніліну. Порівняльна характеристика амінів жирного та жирно-ароматичного рядів. Основність та нуклеофільність ароматичних амінів різного типу. Вплив природи і положення замісників у ядрі на основність ароматичних амінів. Реакції за участю аміногрупи. Одержання і властивості вторинних і третинних амінів. Вплив аміногрупи на властивості бензольного ядра. Реакції електрофільного заміщення - галогенування, нітрування та сульфування аніліну і його заміщених. *Ароматичні діазосполуки.* Реакції діазотування первинних амінів, механізм.

Реакції діазосполук з виділенням азоту: заміна діазогрупи на гідроген, гідроксил, йод, бром, хлор, фтор, родано-, ціано- та нітрогрупи. Реакції Зандмейєра, Піймана. Реакції ароматичних солей діазонію без виділення азоту, азозсполучення. Азобарвники.

14. *Феноли*. Одержання і властивості. Кислотно-основні властивості фенолів: взаємний вплив гідроксилу і ядра та природи замісників у ядрі. Властивості гідроксилу фенолів: порівняння будови фенолів і спиртів. Реакції заміщення в ядрі фенолу. *Ароматичні альдегіди і кетони*. Методи одержання і хімічні властивості. Ацетофенон, а- бромацетофенон: одержання та властивості. *Ароматичні карбонові кислоти*. Добування та реакції по карбоксильній групі та ароматичному ядру (реакції електрофільного заміщення). Синтез пара-амінобензойної кислоти та її біологічна активність.

15. Багатоядерні ароматичні сполуки та їх похідні.

16. Гетероциклічні сполуки.

Загальна характеристика гетероциклів. Ароматичні гетероцикли. Характер делокалізації р-електронів у п'яти- та шестичленних гетероциклах, вплив гетероатома. Порівняльна характеристика ароматичності бензолу та гетероциклічних ароматичних сполук. *П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом*. Фуран, пірол, тіофен. Одержання і властивості. Порівняльна характеристика. Вплив гетероатома на ароматичність, ненасиченість і на ацидофобність. П'ятичленні гетероцикли, конденсовані з ароматичним ядром. Індол, синтез індолу та його похідних. Синтез індиго. П'ятичленні гетероцикли з декількома гетероатомами. *Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом*. Піридин. Одержання і властивості. Будова піридину, вплив гетероатома на розподіл електронної густини в ядрі. Основність та нуклеофільність піридину. Реакції електрофільного заміщення: нітрування, сульфування та бромовання. Порівняння з нітробензолом. Нуклеофільне заміщення. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом, конденсовані з бензольним ядром. Хінолін і його похідні. Синтез за Скраупом та Дебнером-Міллером. Властивості: реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення, утворення четвертинних солей. Відношення хіноліну до окисників та відновників. Алкалоїди.

17. Фізичні методи дослідження та встановлення будови органічних сполук (ЯМР-, електронна, ІЧ- спектроскопія, мас-спектрометрія).

18. Нетрадиційні методи активації хімічних реакцій (сонохімічні, механохімічні, фотохімічні та мікрохвильові методи), перспективи їх використання в синтезі, приклади.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

1. Поняття системи.

Ієрархія систем. Хімічні системи. Параметри (властивості) системи. Стан системи. Функції стану системи. Рівняння стану ідеального газу. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Рівновага в системах. Процеси в системі. Необоротні і оборотні процеси. Асиметричність (однонаправленість) процесів. Шлях процесу. Термічна рівновага. Нульовий закон термодинаміки. Енергія, теплота і робота. Теплота і робота як форми передачі енергії. Статистичне тлумачення теплоти і роботи. Перший закон термодинаміки. Аналітичний вираз закону збереження енергії. Внутрішня енергія, ентальпія і теплоємність. Тепловий ефект хімічних перетворень. Закон Гесса. Залежність теплового ефекту від температури. Диференціальна і інтегральна форми рівняння Кіргофа. Експериментальні і розрахункові методи визначення теплот утворення органічних і неорганічних речовин. Другий закон термодинаміки як основний постулат термодинаміки для опису асиметричних самочинних природних процесів. Зв'язана теплота Клаузіуса. Функція стану - ентропія. Зміна ентропії в різних процесах. Фундаментальне співвідношення для відкритих систем. Характеристичні функції. Розрахунок функцій стану: ентропії, внутрішньої енергії, ентальпії, енергії Гельмгольца та енергії Еібса. Робота і теплота хімічних процесів. Максимальна робота оборотного хімічного процесу, як міра хімічного споріднення. Хімічний потенціал, його визначення і розрахунок. Вираження рівноважного стану і направленості процесів за допомогою хімічного потенціалу.

2. Розчини. Фазові рівноваги.

Розчини як суміші речовин у різних фазових станах. Тиск насиченої пари над рідкими розчинами. Рівняння Рауля. Відхилення від закону Рауля. Неідеальні розчини. Активність. Коефіцієнт активності і методи його визначення. Розчинність газів, рідин, твердих речовин. Зміна температури замерзання

і підвищення температури кипіння розчинів. Кріоскопія і ебуліоскопія. Явище осмосу. Термодинаміка осмотичного тиску. Парціальні мольні величини. Рівняння Гібса-Дюгема. Фазові рівноваги в одно-, дво- і багатокомпонентних розчинах. Фазові переходи першого і другого виду. Розділення рідких сумішей. Рівновага в гетерогенних системах. Правило фаз Гібса. Діаграми стану дво- і трикомпонентних систем.

3. Вчення про хімічну рівновагу.

Закон діючих мас, його термодинамічний вивід. Спосіб вираження константи рівноваги і зв'язок між різними її видами. Хімічна рівновага в ідеальних і неідеальних системах. Зміна енергії Гібса і Гемгольца в хімічних перетвореннях. Термодинамічне трактування хімічної "спорідненості". Приведена енергія Гібса і її використання для розрахунку константи хімічної рівноваги. Розрахунок виходу продуктів хімічних реакцій різних типів. Вихід продуктів при сумісному протіканні декількох хімічних реакцій. Залежність константи хімічної рівноваги від температури. Рівняння ізобари і ізохори реакцій, їх термодинамічний вивід. Особливості термодинамічного аналізу стану хімічної рівноваги в гетерогенних системах.

4. Елементи статистичної термодинаміки.

Метод Гамільтона в класичній механіці. Узагальнюючі імпульси і координати. Фазовий або Г-простір. Зображення різних об'єктів у фазовому просторі. Рівняння руху Гамільтона. Структури з термодинамічними властивостями речовини. Розподіл Боса-Айнштейна і Фермі-Дірака. Фазові переходи в статистичному тлумаченні. Статистичні вирази для основних термодинамічних функцій: внутрішньої енергії, ентропії, енергії Гібса та Гемгольца. їх розрахунок за статистичною сумою станів. Статистичний розрахунок ентропії для одноатомного ідеального газу. Статистичний розрахунок ентропії енергії для багатоатомних частинок. Розрахунок константи рівноваги методом статистичної механіки. Опис нерівноважних явищ. Теорія браунівського руху. Рівняння Ланжевена. Н-теорема Больцмана і баланс ентропії. Необоротність і дисипація. Необоротні процеси і продукування ентропії. Залежність швидкості продукування ентропії від узагальнюючих потоків і сил. Стаціонарний стан системи і теорема Пригожина. Потоки при сумісній дії декількох сил. Співвідношення Онзагера і їх застосування в термодинаміці необоротних процесів.

5. Кінетика хімічних реакцій.

Хімічна кінетика-вчення про швидкість хімічного перетворення і шляхи його здійснення. Кінетика реакцій простих типів. Складні реакції. Специфічні параметри кінетичної системи: константа швидкості, кінетичний порядок, енергія активації. Ланцюгові реакції з розгалуженням і без нього. Принцип стаціонарності і його застосування до кінетичного аналізу реакції окислення водню. Тепловий і ланцюгові вибухи і умови самозапалювання на третій межі тиску і температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури. Рівняння Арреніуса. Крива і поверхня потенціальної енергії хімічного перетворення. Квантово-хімічний розрахунок поверхонь потенціальної енергії хімічних реакцій. Теорія співударів в хімічній кінетиці. Активні зіткнення. Розрахунок констант швидкості бімолекулярних реакцій. Аналіз мономолекулярних реакцій. Ліндеманом, Гіншельвудом, Каселем і Слейтером. Поняття про динамічну координату реакцій. Метод перехідного стану (активованого комплексу). Статистичний розрахунок константи швидкості. Стеричний фактор і його походження. Застосування теорії активованого комплексу до опису тримолекулярних реакцій з участю оксиду азоту (II). Кінетичний аналіз реакцій в розчині. Вплив іонної сили розчину на швидкість хімічних перетворень в розчині. Рівняння Б'єрума-Брьонстеда. Метод лінійності вільних енергій. Кореляційні співвідношення. Ефект Франка-Рабіновича ("клітковий" ефект). Фотохімічні реакції. Механізм фотохімічного синтезу хлористого водню. Визначення кінетичних параметрів у фотохімічних перетвореннях.

6. Каталіз.

Загальні принципи каталізу. Гомогенний каталіз. Кінетика реакцій загального кислотного каталізу. Каталіз комплексними сполуками перехідних металів. Каталітичне окислення етилену комплексними сполуками паладію. Ферментативний каталіз. Субстрактна специфічність ферментів. Адсорбційні і каталітичні центри ферментів. Кінетика і механізм ферментативних реакцій. Рівняння Міхаеліса-Ментен. Гетерогенний каталіз. Визначення швидкості гетерогенної каталітичної активності. Активність і селективність каталізаторів. Неоднорідність поверхні каталізатора. Кислотні і основні каталітичні центри. Центри Люїса і Брьонстеда. Механізм каталітичного перетворення вуглеводнів