

ЗА ПРИЕМЕН ИЗПИТ

за магистърските програми по специалността “Химия”
за учебна 2002/2003 год.

I. Строеж на веществото

1. Квантово-механичен модел за строежа на атома

Уравнение на Шрьодингер: изисквания към решенията на уравнението; собствени функции и собствени стойности на енергията.

Атомна орбитала: определение, квантови числа, които я определят, s-, p-, d- и f-АО: Функции на радиално разпределение на вероятността (проникваща способност на АО). Форма и ориентация в пространството

Квантово състояние: определение, квантови числа, които го определят. Основно, възбудено, валентно състояния на атома

Енергия на АО: зависимост от разстоянието между електрона и ядрото; зависимост от квантовите числа за едно- и многоелектронната система.

Изразяване по орбитално квантово число. Ред на енергетичните нива в многоелектронна система

Конфигурация на електронната обвивка: енергетичен принцип, принцип на Паули, правила на Хунд

2. Теория на химичната връзка

МВВ: симетрична и антисиметрична вълнови функции - енергия и разпределение на електронната плътност. Припокриване на атомните орбитали. σ -, π - и δ - връзки. Хибридизация на АО - определение, условия за реализирането ѝ, видове хибридизация с участие на s-, p- и d- АО. Хибридизация и пространствен строеж на молекулите- влияние на несвързващите електронни двойки- примери. Образуване на кратни връзки- примери. Донорно-акцепторен механизъм за образуване на ковалентна връзка – примери. Делокализирани π -връзки- примери.

ММО: Основни положения. Свързващи и антисвързващи МО - енергия и разпределение на електронната плътност. Електронна структура на двуатомните молекули и молекулярни йони на елементите от I и II период (енергетичен ред на МО, порядък, магнитни свойства на частиците).

Съвременни теории на координативната връзка

МВВ: хибридизация и геометрия на комплекса, външно- и вътрешноорбитални, високо- и нискоспинови комплекси – примери;

ТКП: снемане на израждането на d-АО на комплексообразувателя в полето, с определена симетрия, създавано от лигандите. Параметър на разцепване. ЕСКП- пресмятането ѝ за конкретно електронно разпределение. Ниско- и високо- спинови комплекси. Цвят и магнитни свойства.

ТЛП: основни моменти при намиране на МО на комплекса от орбиталите на лигандите и комплексообразувателя. Построяване на МО- диаграма на комплекс с к.ч. 6, октаедрична симетрия без и с образуване на π - връзка.

Междумолекулни взаимодействия

Ван-дер-ваалсови сили: ориентационно, индукционно, дисперсионно взаимодействие. Енергия на взаимодействие между молекулите - уравнение на Ленард-Джонс.

Водородна връзка: експериментални доказателства- примери. Аномалии във физичните свойства на водата

II. Периодична система на елементите

Номенклатура на неорганичните съединения по IUPAC.

Строеж на периодичната система в съответствие със строежа на електронната обвивка на атомите

Електронна конфигурация на атомите на елементите от I до VIII период на периодичната система

Основни особености при изграждане на електронната обвивка на атомите на елементите

Периодично изменящи се свойства на химичните елементи: атомни и йонни радиуси – лантаноидно свиване, йонизационна енергия, електронно сродство, електроотрицателност. Тенденции в периода, главната и вторична подгрупи Йонизация на атомите на d-елементите

Закономерности в изменението на химичните свойства на елемента в главните и вторични подгрупи и в периода

Особености в свойствата на елементите от II-ри период на периодичната система (диагонално сходство).

III. Химични процеси

1. Елементи от общата термодинамика

Фундаментални уравнения нулев, първи и втори принцип на термодинамиката. Енергия на Helmholtz и енергия на Gibbs. Уравнение на Gibbs-Helmholtz.

Общи условия за равновесие; критерии за посоката на процесите.

2. Статистическа термодинамика

Ентропия и вероятност; формула на Boltzmann и константа на Boltzmann.

Статистически характер на Втория термодинамичен принцип. Флуктуации на термодинамичните величини (брауново движение).

Барометрична формула.

3. Химично равновесие

Условие за химично равновесие в хомогенни системи.

Равновесна константа, изразена чрез налягане, концентрации и молни части.

Реакционна изотерма.

Приложение на уравнението на Gibbs-Helmholtz. Реакционна изохора и изобара. Принцип на LeChatelier-Brown.

4. Фазови превръщания в едно- и в многокомпонентни системи

Изпарение, сублимация, стапяне, полиморфно превръщане. Топлини на фазовите преходи и температурната им зависимост.

Уравнения на Clapeyron-Clausius; приложение към изпарение и стапяне.

Условие за равновесие в хетерогенна многокомпонентна система (без химична реакция).

Закон за фазите на Gibbs.

Алотропия и полиморфизъм - определение, примери (въглерод, фосфор, кислород, сяра).

Фазови диаграми:

Диаграми на състоянието на еднокомпонентни системи: сяра, вода

Диаграма на състоянието на двукомпонентни системи:

Системата Fe-C. Евтектично и евтектоидно превръщане. Fe-C сплави (стомана, бял и сив чугун).

Системата $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

5. Химична кинетика

Скорост на химична реакция: дефиниране; зависимост на скоростта от концентрацията на реагиращите вещества; скоростна константа; кинетично уравнение; молекулност и порядък на реакцията; скоростоопределящ етап.

Реакции от I-ви и II-ри порядък.

Температурна зависимост на скоростта на химичните реакции: уравнение на Arrhenius (извод, тълкуване); активираща енергия (дефиниция).

Катализа (катализатори, промотори, отрови): същност на каталитичното действие, хомогенна и хетерогенна катализа.

6. Електрохимия

Електрохимичен потенциал и условия за електрохимично равновесие.

Електродни потенциали (уравнение на Nernst).

Ред на стандартните електродни потенциали; приложение.

Галванични елементи (уравнение на Nernst).

Електролиза: количествени закони. Практическо приложение: получаване на Cl_2 , H_2 и NaOH (диафрагмени методи); получаване на Al.

IV. Разтвори и смеси

1. Газови смеси и разтвори на неелектролити

Идеални газови и течни смеси: закон на Dalton. Ентропия и свободна енергия на смесване.

Идеални течни разтвори: закони на Raoult и Henri. Закон за разпределението.

Понижение на температурата на замръзване и повишение на температурата на кипене на разтвори: Втори закон на Raoult.

Разредени разтвори: осмотично налягане (закон на van't Hoff).

2. Разтвори на електролити

Слаби електролити. Теория на електролитната дисоциация; степен на дисоциация; дисоциационна константа.

Теория на силните електролити.

Протонна активност във водни разтвори. pH; приложимост към различни протолитни системи. Буфери: избор на подходящ буфер; буферен капацитет.

Теории за киселините и основите:

Класически представи на Арениус и развитието им

Протолитна теория - основни положения, недостатъци.

Киселинно-основно равновесие – сила на протолита

Хидролиза на соли:

Механизъм на хидролизата – поляризиращо действие на йоните върху водните молекули.

Хидролиза по катион, по анион, по катион и анион. Хидролизна константа

Стабилност на комплекси. Стабилитетни константи: степенни и общи; концентрационни и термодинамични.

Условни стабилитетни константи; начин за пресмятане; приложение.

Разтворимост; произведение на разтворимост; температурна зависимост.

Условно произведение на разтворимост: начин за пресмятане; приложение.

Окислително-редукционни процеси. Преценка за посоката на процеса посредством редокси-потенциалите. Условен редоксипотенциал: начин за пресмятане; приложение.

V. Повърхностни явления

Повърхностно напрежение; термодинамична и механична дефиниция.

Капилярни явления (капилярно налягане; парно налягане на малки капки и мехурчета; уравнение на Thompson-Gibbs).

Повърхностноактивни вещества (ПАВ). Уравнение на Szyszkowski.

Адсорбция. Адсорбционни изотерми на Gibbs и Langmuir (графично представяне).

Омокряне на твърда повърхност, контактен ъгъл; уравнение на Young).

VI. Свойства на някои елементи и съединения.

Амоняк

Строеж на молекулата. Физични свойства. Химична активност- характерни типове реакции

Равновесие в системата $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Амониеви соли – разтворимост, хидролиза, термична устойчивост

Сяродовород:

Физични свойства. Равновесие във воден разтвор. Химична активност.

Оксокиселини на сярата. Сярна киселина:

Физични свойства. Киселинни и окислителни свойства.

Соли на сярната киселина: разтворимост, хидролиза, термична устойчивост. Стипци и шьонити – състав, дисоциация във воден разтвор.

Въглероден диоксид:

Строеж на молекулата. Физични и химични свойства.

Равновесие в системата $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Карбонати на елементите от IA и IIA групи – разтворимост, хидролиза, термична устойчивост.

Желязо: Физични свойства. Химична активност. Стабилност на степените на окисление Fe(II) и Fe(III)

VII. Органична химия

- Електронни ефекти в органичните молекули.** Индукционен ефект (определение). Ефект на спрягане (мезомерен ефект).
- Пространствен строеж на органичните съединения.** Начини за изразяване структурата на органичните съединения. Структурни формули. Стереохимични формули - проекционни формули на Фишер и Нюмен. **Изомерия и видове изомери.** Конституция, конфигурация и конформация. Пространствена изомерия. Енантиомерия при хирален въглероден атом. σ -Диастереоизомерия при молекули с два асиметрични въглеродни атома. π -Диастереоизомерия (геометрична изомерия).
- Механизъм на органичните реакции.** Основни видове реагенти (радикали, електрофили, нуклеофили). Типове механизми на органичните реакции - елиминиране, заместване, присъединяване.
- Алкани.** Механизъм на свободнорадикаловото заместване - халогениране. Стабилност на радикалите (първични, вторични, третични).
- Моноалициклени алкани.** Структура и стабилност на пръстените. Циклохексан и монозаместени циклохексани- конформационни изомери.
- Алкени.** Реакции на електрофилно присъединяване (механизъм и стереохимичен ход). Присъединяване на халогени, на халогеноводороди, хидратация (стабилност на междиннообразуващите се карбокатиони). Хидробориране.
- Алкини.** Електрофилни присъединителни реакции – присъединяване на халогени, на халогеноводород, на вода (реакция на Кучеров). $\text{C}\equiv\text{N}$ -кисели свойства на алкините.
- 1,3-Диени.** Изомерия – геометрични изомери. Реакции на електрофилно присъединяване на халогени, на халогеноводород (1,2- и 1,4-присъединяване). Механизъм на реакцията (кинетичен и термодинамичен контрол).
- Ароматни въглеводороди (арени).** Ароматен характер - структура на бензена. Електрофилни заместителни реакции (механизъм, понятие за π - и σ -комплекс). Реакции на халогениране, нитриране, сулфониране и алкилиране и ацилиране по Фридел-Крафтс. Ориентиращ ефект на заместителите при реакциите на електрофилно заместване (електронни ефекти, стабилност на σ -комплексите). Реакции в страничната верига на алкиларени – халогениране, окисление.
- Монохалогенопроизводни на алканите.** Реакции на нуклеофилно заместване. Механизъм на моно- и бимолекулно заместване (зависимост на скоростта и механизма от структурата на субстрата, от нуклеофилността на

- атакуващия реагент). Стереохимичен ход на реакциите на нуклеофилно заместване. Превръщане в алкохоли, в етери, в нитрили. Реакции на елиминирание (дехидрохалогениране) – E1 и E2 механизъм.
11. **Едновалентни алкохоли и феноли.** Киселинно-основни свойства (влияние на заместителите). Получаване на етери и естери на неорганични и органични киселини. Реакции на елиминирание (дехидратация) – E1 механизъм (правило на Зайцев). Окисление до карбонилни съединения и карбоксилни киселини.
 12. **Алдехиди и кетони.** Реакции на нуклеофилно присъединяване към карбонилна група – общ механизъм. Взаимодействие с кислородни нуклеофили – образуване на полуацетали и ацетали. Взаимодействие със серни нуклеофили – образуване на бисулфитни съединения и тиоацетали. Реакции с азотни нуклеофили – образуване на азометини, оксими, хидразони. Реакции с въглеродни нуклеофили – присъединяване на циановодород, Гринярови реактиви и фосфорни илиди (реакция на Витиг).
Реакции на заместване при α -въглероден атом в карбонилни съединения. СН-кисели свойства на алдехиди и кетони – енолизация под действието на киселини и основи. Алдолна реакция. Реакции на Кнъовенагел, на Михаел.
 13. **Монозахариди.** Номенклатура, структура и стереоизомерия. Циклична структура на монозахаридите: глюкоза, маноза и фруктоза – образуване на полуацетали. Формули на Хауърд. Аномери и епимери.
 14. **Монокарбоксилни киселини.** Киселинно-основни свойства. Влияние на заместителите във въглеводородния остатък върху силата на киселините. Реакции на ацилно нуклеофилно заместване – получаване на киселинни халогениди, анхидриди, естери, амиди. Механизъм на реакциите на ацилно нуклеофилно заместване.
 15. **Функционални производни на киселините.** Механизъм на реакциите на ацилно нуклеофилно заместване. Сравнение на реакционната способност на функционалните производни киселините. **Естери.** Реакции – хидролиза (киселинен и основен катализ), преестерификация. Реакции на енолатни аниони (Клайзенова кондензация). Малонови синтези. Ацетоцетови синтези. **Киселинни анхидриди.** Реакции – хидролиза, с алкохоли, с амоняк и амини. Взаимодействие с ароматни въглеводороди (реакция на Фридел-Крафтс) и ароматни алдехиди (реакция на Перкин). **Амиди.** Реакции – хидролиза (в кисела и алкална среда). Хофманово разпадане. **Нитрили.** Реакции – хидролиза в кисела и основна среда.
 16. **Мастни и ароматни амини.** Основност на алифатни и ароматни амини. Влияние на заместителите във въглеводородния остатък върху основността на амините. Реакции на алкилиране и ацилиране. Образуване и свойства на диазониеви соли. Заместване на диазо групата с водороден и халогенен атом, с хидроксилна, нитро и циано група (реакция на Зандмайер).
 17. **Хетероцикленни съединения.** Пирол, фуран, тиофен. Структура и ароматен характер. Киселинни и основни свойства на пиrola. **Пиридин.** Основност. Реакции на електрофилно и нуклеофилно заместване.

VIII. Методи за анализ

1. Комплексометрия: принцип на метода, област на приложение, криви на титруване; влияние на странични фактори (рН и други лиганди) върху комплексометричното титруване.
2. Потенциометрия. Принцип на метода, индикаторни и сравнителни електроди. Приложение: рН-метрия; потенциометрично титруване.
3. Спектрофотометрия. Принцип на метода; закон на Буге-Ламбер-Беер; област на приложение.
4. Емисионен спектрален анализ. Източници на възбуждане на атомни спектри. Качествен и количествен анализ.
5. Атомноабсорбционен (пламъков и електротермичен) анализ. Пречещи влияния. Приложение на метода.
6. Абсорбционни спектри в ултравиолетовата и видимата област. Видове електронни преходи – положение и интензитет на съответните ивици. Приложение на метода за структурен анализ.
7. Инфрочервена (ИЧ)-спектроскопия. ИЧ-спектър на двуатомна и многоатомни молекули. Характеристични трептения – приложение за структурен анализ.
8. Ядрено-магнитен резонанс (ЯМР). Магнитни свойства на атомните ядра и енергетични нива в магнитно поле. ^1H -ЯМР – химично отместване и спин-спиново взаимодействие.
9. Електронен парамагнитен резонанс (ЕПР). Парамагнитни свойства на молекулите. Параметри на ЕПР-спектрите – g-фактор и свръхфино взаимодействие.
10. Полярография. Зависимост ток-потенциал в класическата, импулсната и цикличната полярография. Инверсна полярография.

Литература

1. Лазаров Д., *“Неорганична химия”*, Унив. изд. “Св. Кл. Охридски”, София, 2000 г.
2. Панайотов И., *“Увод в биофизикохимията”*, Унив. изд. “Св. Кл. Охридски”, София, 2000.
3. Дамянов Д., *Физикохимия*, 1999 г.
4. Шелудко А., *Колоидна химия*, 1984 г.
5. Бончев П. Р., *“Увод в аналитичната химия”*, III изд., Наука и изкуство, София, 1985, 564с.
6. Кемпински Ю., *“Неорганична химична технология”*, изд. “Наука и изкуство”, София, 1977 г.
7. Петров Г., *Органична химия*, Унив. изд. “Св. Кл. Охридски”, София, 1996 г.
8. Иванов Ст., *Органична химична технология*, Наука и изкуство, София, 1988 г.
9. Симов Д., *Органична химична технология*, Наука и изкуство, София, 1971 г.
10. Крисчън Г., Дж. О’Рейли, *“Инструментален анализ”*, Превод от англ. под ред. на чл. кор. проф. дхн П. Р. Бончев, Унив. изд. “Св. Кл. Охридски”, 1998, 1023 с., ISBN 954-07-0647-5.