



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “Св. Кл. Охридски”

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ

ПРОГРАМА

ЗА КАНДИДАТ-МАГИСТЪРСКИ ИЗПИТ

за образователно-квалификационна степен «Магистър»
след придобита ОКС “Бакалавър”

I. СТРОЕЖ НА ВЕЩЕСТВОТО

1. Квантово-механичен модел за строежа на атома. Периодичен закон и периодична система.

Атомна орбитала: дефиниция, квантови числа, които я определят, s-, p-, d- и f-АО. Радиална функция (проникваща способност на АО), ъглова компонента (форма и ориентация в пространството).

Енергия на АО в едно- и многоелектронни атоми: Ред на енергетичните нива в многоелектронен атом, израждане по магнитно квантово число, принципи и правила за построяване на електронната обвивка в основно състояние (принцип на минималната енергия, принцип на Паули, правило на Хунд, зависимост на енергията на АО от главното квантово число). Възбудени състояния и връзка с атомните спектри.

Структура на периодичната система на основата на строежа на електронната обвивка на атомите (периоди и групи; s-, p-, d- и f- елементи).

Периодично изменящи се свойства на атомите: атомни и йонни радиуси, йонизационна енергия, електронно сродство, електроотрицателност.

2. Теория на химичната връзка

Теория на валентните връзки (ТВВ): същност, симетрична и антисиметрична вълнови функции - енергия и разпределение на електронната плътност. Видове припокриване на АО: 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. Кратни връзки. Донорно-акцепторен механизъм за образуване на ковалентна връзка. Трудности пред ТВВ. Представа за теорията на резонанса. Делокализирани π -връзки.

Теория на молекулните орбитали (ТМО): произход и същност, свързващи и антисвързващи МО - енергия и разпределение на електронната плътност. Електронна структура на двуатомните молекули и молекулни йони на елементите от I и II период (енергетичен ред на МО, поряък на връзката, стабилност и магнитни свойства на частиците).

ПРОГРАМА за кандидат-магистърски изпит за образователно-квалификационна степен “магистър” след завършена ОКС «бакалавър»

Координативна връзка съгласно ТВВ: хибридизация на АО на комплексообразувателя и пространствена структура на комплексите. Класификация на комплексите на “ковалентни” и “йонни”; “вътрешно”- и “външно”-орбитални. Номенклатура на координационните съединения.

Теория на кристалното поле (ТКП): снемане на израждането на d-АО на комплексообразувателя в октаедрично и тетраедрично поле, параметър на разцепване, пресмятане на енергията на стабилизация на кристалното поле, ниско- и високоспинови комплекси, оптични и магнитни свойства.

Междумолекулни взаимодействия: Електрични свойства на молекулите: диполен момент (постоянен и индуциран), поляризуемост (електронна, ориентационна); ван-дер-Ваалсови сили – производ и видове (ориентационно, индукционно, дисперсионно взаимодействие). Водородна връзка: експериментални доказателства (аномалии във физичните свойства на водата), същност, условия за образуване, видове (вътрешно- и междумолекулна), енергия и дължина, значение.

Енергетичен спектър на молекули: Ротационни, вибрационни и електронни приноси към енергията; енергия и вероятност за преход, отборни правила; принцип на Франк-Кондон. Схема на Яблонски; излъчвателни и безизлъчвателни процеси на абсорбция и емисия на светлина; луминесценция.

II. РАВНОВЕСНА И НЕРАВНОВЕСНА ТЕРМОДИНАМИКА

1. Феноменологична термодинамика

Основни понятия: система, термодинамични параметри, уравнение на състоянието, функции на състоянието. Първи принцип на термодинамиката. Вътрешна енергия. Енталпия. Топлина и работа. Втори принцип на термодинамиката. Ентропия. Трети принцип на термодинамиката. Метод на Гибс на характеристичните функции. Енергия на Гибс и енергия на Хелмхолц. Условия за термодинамично равновесие. Посока на природните процеси. Топлини на химичните реакции. Закони на Хес и Кирхов. Термодинамика на многокомпонентните системи. Химичен потенциал.

2. Химично равновесие

Химично равновесие. Закон за действие на масите – равновесна константа K_p , K_c и K_x при хомогенни и хетерогенни процеси. Влияние на концентрацията на реагиращите вещества, външното налягане и температурата върху равновесните системи: реакционна изотерма, уравнения на реакционната изобара и на реакционната изохора. Химичен афинитет.

3. Фазови равновесия. Фазови превръщания.

Фаза, компонент, степен на свобода, правило на фазите на Гибс. Фазови преходи от първи и втори род. Уравнения на Клапейрон - Клаузиус и тяхното интегриране. Топлина на фазов преход. Фазови диаграми (вода, сяра и желязо, въглероден диоксид, въглерод).

5. Химична кинетика и катализа

Скорост на химичните реакции. Молекулност и порядък. Активираща енергия и активираща ентропия. Кинетика на простите реакции (нулев, първи и втори порядък). Кинетика на обратимите реакции. Успоредни и последователни реакции – скоростоопределящ етап. Кинетика на верижните реакции. Кинетика на ензимните реакции.

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

6. Окислително-редукционни процеси. Електрохимия

Окислително-редукционни процеси (ОРП): видове (междумолекулни, вътрешномолекулни, диспропорциониране, копропорциониране); степен на окисление, окислител, редуктор; директни и индиректни редокс-процеси.

Електрохимия. Електрохимична клетка. Редукционни потенциали. Електрохимична термодинамика – условия за протичане на редоксреакция. Уравнение на Нернст – извод и приложение. Стандартни редукционни потенциали. Електрохимична серия и приложение. Видове галванични елементи.

7. Повърхностни явления

Теория на фазовите граници, метод на Гибс. Повърхностно и линейно напрежение. Температурна зависимост на повърхностното напрежение. Капилярно налягане, формула на Лаплас.

III. РАЗТВОРИ

1. Истински разтвори

Обща характеристика. Изразяване състава на разтвори – концентрационни единици. Разтварянето като физикохимичен и равновесен процес (промяна на енталпията и ентропията при разтваряне; ненаситен, наситен и преситен разтвор; кристализация). Разтворимост и фактори, влияещи върху разтворимостта на веществата (природа на веществото и разтворителя, температура, налягане – закон на Хенри, киселинност, излишък на собствени йони, протичане на процеси на окисление, редукция и комплексообразуване).

2. Общи (колигативни) свойства на разтвори и течни смеси

Идеални разтвори. Закони на Раул и закон на Бекман. Осмотично налягане – закон на Вант Хоф. Реални разтвори. Течни смеси. Диаграми на състоянието налягане – състав и температура – състав. Азеотропни смеси. Дестилация и ректификация. Колигативни свойства при разтвори на електролити: изотоничен коефициент.

3. Разтвори на електролити

Теория на електролитната дисоциация: степен на дисоциация и фактори, които я определят. Дисоциация на слаби и умерено силни електролити (дисоциационна константа). Закон на Оствалд.

Теория на силните електролити: Теория на Дебай-Хюкел. Концентрация, активност, коефициенти на активност. Йонна сила на разтвор на електролит.

Хидролиза на соли: същност, механизъм (поляризиращо действие на йоните върху водните молекули), степенна хидролиза, степен на хидролиза, хидролизна константа. Влияние на различни фактори върху хидролизния процес.

4. Равновесия в разтвори и приложение в анализа

Киселинно-основни равновесия във водни разтвори. Автопротолиза, йонно произведение на водата. Сила на протолитите. Изчисляване на рН в разтвори на протолити (силни и слаби протолити, соли, амфолити, смеси). Буферни разтвори и значението им за аналитичната практика, буферен капацитет.

Равновесия при малко разтворими съединения: разтваряне на твърди вещества и утаяване. Произведение на разтворимост. Фактори определящи разтворимостта на утайките. Влияние на странични вещества върху разтворимостта, влияние на чужди йони, влияние на общ йон, влияние на киселинността, влияние на комплексообразуващи агенти. Условно произведение на разтворимост.

IV. СВОЙСТВА НА НЯКОИ ЕЛЕМЕНТИ И СЪЕДИНЕНИЯ

Въглерод: алотропни модификации (връзка хибридизация-структура-свойства). Въглероден диоксид: строеж на молекулата, физични и химични свойства, равновесие в системата $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Въглеродна киселина, карбонати на елементите от I и II група (разтворимост, хидролиза, термична устойчивост).

Азот: просто вещество: молекула, физични и химични свойства. Амониак: строеж на молекулата съгласно ТВВ, физични свойства, химична активност (характерни типове реакции), равновесие в системата $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Амониеви соли – разтворимост, хидролиза, термична устойчивост. Оксиди на азот (I) (свойства), азот (II) (молекула, получаване в природата, свойства), азот (III) (молекула, получаване, свойства), азот (IV) (молекула, свойства), азот (V) (молекула, свойства). Азотиста киселина (тавтомерия, свойства, соли). Азотна киселина (физични и химични свойства, структура на нитратния йон), царска вода, термично разпадане на нитрати.

Фосфор: структура на алотропните модификации, оксиди и киселини на P(I), P(III), P(V) (хипофосфориста, фосфориста, фосфорна - основност, най-важни свойства), метафосфорни и полифосфорни киселини.

Сярководород: физични свойства, равновесие във воден разтвор, химични свойства, сулфиди.

Кислородсъдържащи киселини на сярата в различни степени на окисление. Сярна киселина: физични свойства, киселинни и окислителни свойства; соли на сяратата и серистата киселини: разтворимост, хидролиза, свойства, стипци.

Свойства на d-елементи и техни съединения: желязо, кобалт, никел. Атоми, прости вещества, физични и химични свойства. Съединения: оксиди и хидроксида в степен на окисление (II), (III); соли (халогениди, кристалохидрати на CoCl_2 , сулфиди), соли с кислородсъдържащи киселини (сулфати, нитрати), комплексни съединения.

V. НЕОРГАНИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА, МЕТАЛУРГИЯ

- 1. Получаване на сяра и сярна киселина.** Метод на Клаус за производство на сяра. Контактен метод за производство на сярна киселина: получаване и пречистване на газовата смес. Скорост и равновесие на каталитичната реакция. Абсорбция на SO_3 до сярна киселина и олеум. Ограничаване на емисиите от инсталациите за сярна киселина.
- 2. Синтез на амоняк.** Процес на Хабер-Бош. Конверсия на природен газ с водна пара и въздух; конверсия на CO ; пречистване на азотно-водородната смес. Фактори влияещи върху равновесието. Механизъм на каталитичното действие. Устройство и работа на синтезната колона. Мерки за опазване на околната среда при производството на амоняк.
- 3. Получаване на калцинирана сода по метода на Солвей.** Суровини и етапи на производството. Оптимални условия за производството на калцинирана сода – фазова диаграма на системата $\text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Мерки по опазване на околната среда при производство на сода.
- 4. Равновесна диаграма на системата Fe - C.** Полиморфни модификации на желязото. Основни понятия – компонент, фаза; точки, линии и области в диаграмата. Евтектично и евтектоидно превръщане – характерни механични смеси. Видове Fe - C сплави – бял и сив чугун, стомани.
- 5. Металургия на медта.** Обогаляване на медните руди (флотация). Основни етапи на пирометалургията на медта: окислително стапяне на халкопиритни концентрати, конверторно преработване на щайна, окислителна (огнева) рафинация на медта до черна мед. Мерки по опазване на околната среда при производство на мед – управление на емисиите от арсен.
- 6. Пречистване на води.** Технологии за пречистване на води за промишлени нужди; очистване на промишлени води. Технологии за пречистване на води за битови нужди; пречистване на битови води. Методи за опресняване на морска и океанска вода.

VI. ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

- 1. Пространствен строеж на органичните съединения.** Стереохимични формули - проекционни формули на Фишер и Нюман. Енантиомерия при съединения с хирален център. π -Диастереомерия.
- 2. Циклоалкани.** Структура и стабилност на пръстените. Циклохексан, моно- и дизаместени циклохексани - конформационни изомери.

3. **Алкени и алкини.** Реакции на електрофилно присъединяване на халогени, на халогеноводороди, хидратация (стабилност на междиннообразуващите се карбениеви йони). СН-кисели свойства на алкините – получаване на натриеви ацетилениди и тяхното алкилиране.
4. **1,3-Диени.** π-Диастереомерия. Реакции на електрофилно присъединяване на халогени, на халогеноводород (1,2- и 1,4-присъединяване). Механизъм на реакцията (кинетичен и термодинамичен контрол).
5. **Ароматни въглеводороди (арени).** Ароматен характер - структура на бензена. Механизъм на електрофилно заместване в ароматно ядро. Реакции на халогениране, нитриране, сулфониране, алкилиране и ацилиране по Фридел-Крафтс. Ориентиращ ефект на заместителите. Реакции в страничната верига на алкиларени – халогениране, окисление.
6. **Монохалогенопроизводни на алканите.** Реакции на нуклеофилно заместване. Механизъм на моно- и бимолекулно заместване. Стереохимичен ход на реакциите на нуклеофилно заместване. Превръщане на алкилхалогениди в алкохоли, етери, нитрили. Реакции на елиминирание (дехидрохалогениране). Региоселективност на β-елиминирането.
7. **Едновалентни алкохоли и феноли.** Киселинно-основни свойства (влияние на заместителите). Получаване на етери и естери на неорганични и органични киселини. Реакции на елиминирание (дехидратация) на алкохоли – региоселективност.
8. **Алдехиди и кетони.** Реакции на нуклеофилно присъединяване към карбонилна група – механизъм. Взаимодействие с кислородни нуклеофили – образуване на ацетали. Взаимодействие със серни нуклеофили - образуване на 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). Редукция на карбонилните съединения.
 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 и на Михаел.
9. **Монозахариди.** Циклична структура на монозахаридите: глюкоза и рибоза– образуване на полуацетали. Аномери и епимери. Реакции на монозахаридите – редукция, окисление, образуване на цианхидрини, гликозиди, етери и естери.
10. **Монокарбоксилни киселини.** Киселинно-основни свойства. Влияние на заместителите във въглеводородния остатък върху силата на киселините. Получаване на киселинни халогениди, анхидриди, естери, амиди.
11. **Функционални производни на киселините.** Механизъм на реакциите на ацилно нуклеофилно заместване. Сравнение на реакционната способност на функционалните производни на киселините. **Киселинни хлориди и анхидриди.** Реакции – хидролиза, взаимодействие с алкохоли, с амоняк и амини. Взаимодействие с ароматни въглеводороди (реакция на Фридел-Крафтс). **Естери.** Реакции – хидролиза в кисела и основна среда. Редукция. Реакции на енолатни аниони (Клайзенова кондензация). Малонови синтези. Ацетоцетови синтези. **Амиди и нитрили.** Реакции – хидролиза (в кисела и основна среда).
12. **Масни и ароматни амини.** Основност на алифатни и ароматни амини. Влияние на заместителите във въглеводородния остатък върху основността на амините. Реакции на алкилиране и ацилиране. Получаване и свойства на diaзониеви соли.

VII. ПОЛИМЕРИ

- 1. Молекулни маси и молекулно-масови разпределения на полимерите:** дефиниране, видове, методи за определяне и регулиране.
- 2. Полимеризация:** дефиниция, видове, елементарни реакции, кинетика и термодинамика. Съполимеризация.
- 3. Поликондензация:** дефиниция, видове, управляващи параметри и основни зависимости при равновесната бифункционална и полифункционална поликондензация. Полимераналогични превръщания.
- 4. Полимерни разтвори:** особености, теория на Флори-Хигинс за разредени полимерни разтвори; полиелектролитни разтвори; полимерни гелове.
- 5. Агрегатни, фазови и релаксационни състояния на полимерите.** Полимери в твърдо, аморфно, кристално и течно-кристално полимерно състояние.

VIII. КОЛИЧЕСТВЕН ОБЕМЕН И ТЕГЛОВЕН АНАЛИЗ

Киселинно-основно титруване във водна среда. Принцип, киселинно-основни индикатори. Криви на титруване и използването им при избор на индикатор. Приложение и изчисления.

Комплексометрия. Същност на метода, титруващи агенти. Металохромни индикатори, принцип на действие. Приложение и изчисления.

Окислително-редукционен обеман анализ. Принцип и класификация. Йодометрия – специфични изисквания. Перманганометрия, бихроматометрия. Приложение и изчисления

IX. ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ

- 1. Атомно-спектрален анализ.** Атомни спектри. Класификация на атомно спектралните методи. *Атомноабсорбционен анализ.* Принцип, атомноабсорбционен спектрометър – основни компоненти. Пламъков и електротермичен атомизатор. Пречения (спектрални и несспектрални) и варианти за елиминирането им. Приложение на метода
- 2. Емисионен спектрален анализ.** Емисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма - основни компоненти на спектрометъра. Пречения (спектрални и несспектрални) и варианти за елиминирането им. Приложение на метода
- 3. Масспектрометрия с индуктивно свързана плазма.** Същност на метода. Общи сведения за масспектрална апаратура. Пречения в масспектрометрия с индуктивно свързана плазма - начини за коригиране и отстраняване на преченията. Приложение на метода.
- 5. Принцип на хроматографското разделяне.** Характеристики на задържане. Фазово отношение (β) и коефициент на разпределение (K). Относително задържане, и критерий за разделяне. Ефективност на хроматографската система. Инжектори, детектори и колони за ГХ. Детектори, колони и подвижни фази за ВЕТХ. Количествен хроматографски анализ – метод на външния стандарт, метод на стандартната добавка, метод на вътрешния стандарт.

7. **Спектроскопски методи, основани на ротационни преходи:** Ядреномагнитен резонанс (ЯМР) и електронен парамагнитен резонанс (ЕПР). Спектрални параметри. Влияние на молекулната структура и междумолекулните взаимодействия върху спектралните характеристики. Интерпретация и разчитане на ЯМР и ЕПР спектри.
8. **Спектроскопски методи, основани на вибрационни преходи:** Инфрачервена (ИЧ) и раманова (Р) спектроскопии. Подборни правила. Вибрационни спектри на органични, неорганични и комплексни съединения.
9. **Спектроскопии, основани на електронни преходи в молекулите:** Електронно-абсорбционна и флуоресцентна спектроскопии. Подборни правила. Хромофорни функционални групи и ефекти на ауксохромни функционални групи и на разтворителя. Приложение в структурния и в количествен анализ. Граници на откриване, чувствителност и специфичност.
10. **Масспектрометрия** – понятие за точна маса, точна маса и елементен състав. Елементи на масспектъра – молекулен йон, базов йон фрагментни йони. Химична йонизация. Механизми на фрагментация при йонизация с електронен удар. Масспектрална фрагментация на въглеводороди, алкохоли, N-съдържащи съединения и хетероциклени съединения.

Литература

1. Лазаров Д., *Неорганична химия*, Унив. изд. “Св. Климент Охридски”, София, 5^{-то} изд., 2014.
2. Киркова Е., *Обща химия*, Унив. изд. “Св. Климент Охридски”, София, 2013.
3. Киркова Е., *Химия на елементите и техните съединения*, Унив. изд. „Св. Климент Охридски”, София, 2013.
4. Панайотов И., *Увод в биофизикохимията*, Унив. изд. “Св. Климент Охридски”, София, 2000.
5. Atkins P., de Paula J. *Physical Chemistry*, W. H. Freeman; 9^{-то} изд., 2009.
6. Соколова Е., *Химична термодинамика*, Унив. изд. “Св. Климент Охридски”, София, 2001.
7. Тютюлков Н., *Строеж на молекулите*, Унив. изд. “Св. Климент Охридски”, София, 2007.
8. Бончев П. Р., *Увод в аналитичната химия*, III изд., Наука и изкуство, София, 1985.
9. Борисова Р., *Основи на химичния анализ*, Водолей, София, 2009.
10. Хокинг М. Б., *Съвременни химични технологии и контрол на емисиите*, Унив. изд. “Св. Климент Охридски”, София, 2002.
11. Петров Г., *Органична химия*, Унив. изд. “Св. Климент Охридски”, София, 2009.
12. McMurry J., *Organic Chemistry*, Brooks, 1992.
13. Solomons T. W. G., *Organic Chemistry*, Wiley, 2007.
14. Будуров, Ст., Спасов, Т., *Увод в химията на твърдото тяло*, Унив. Изд. “Неофит Рилски”, Благоевград, 1997.
15. Крисчън Г., О’Рейли Дж., *Инструментален анализ*, Унив. изд. "Св. Климент Охридски", 1998.
16. Лекционни записки по Обща и неорганична химия, Органична химия, Аналитична химия, Физикохимия, Строеж на веществото (Теоретична химия, Квантова химия и химична връзка), Неорганични химични технологии, Високомолекулни съединения

Програмата е утвърдена от Факултетния съвет на Факултета по химия и фармация на 12 май 2015 г.