

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
Д.С. Гуц / Д.С. Гуц /
«10» марта 2023 г.

ПРОГРАММА
кандидатского экзамена по научной специальности
1.4.1 Неорганическая химия

Красноярск 2023

ВВЕДЕНИЕ

Материя и движение, вещество и поле. Химия - наука о веществах и их превращениях. Материя - энергия - информация. Химия как раздел естествознания, ее место среди других наук. Основные понятия и законы химии (стехиометрические законы - сохранения массы, кратных отношений, постоянства состава, эквивалентов, Авогадро, простых объемных отношений; моль, эквивалент, молярная масса эквивалента). Химические системы и параметры их состояния (T , P , V , концентрация).

I. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Энергетика химических процессов

Энергия, закон сохранения и превращения энергии. Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Тепловой эффект химической реакции. Функции состояния системы. Внутренняя энергия, энтальпия. Размерность и стандартные значения энтальпии. Закон Гесса и его приложения - расчет тепловых эффектов химических реакций по теплотам образования и сгорания веществ, составление и использование термохимических циклов. Энтальпия атомизации. Расчет энергии связи в молекулах и энергии кристаллической решетки в ионных кристаллах.

Необратимые и обратимые процессы. Энтропия, определение, размерность и статистическое толкование энтропии. Стандартные энтропии веществ. Расчет и приближенная оценка изменений энтропии в химических реакциях. Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), энтальпийный и энтропийный факторы процесса. Оценка возможности протекания химических реакций в стандартных условиях с использованием стандартных изменений энергии Гиббса или энтальпии и энтропии образования веществ. Оценка возможности протекания процесса в нестандартных условиях по изменению изобарно-изотермического потенциала в стандартных условиях. Понятие о химическом потенциале.

2. Химическая кинетика и химическое равновесие

Гомогенные и гетерогенные системы, скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций. Влияние концентрации на скорость химических реакций. Порядок реакции. Механизм реакции. Молекулярность элементарной стадии. Влияние температуры на скорость химических реакций, правило Вант-Гоффа. Понятия об "активных молекулах" и энергии активации. Уравнение Аррениуса для константы скорости химической реакции. Влияние стерического фактора на скорость реакции, энтропия активации. Основные типы химических реакций: параллельные, последовательные, сопряженные, цепные. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции, основные стадии цепных реакций. Каталитические реакции, элементы теории катализа. Гомогенный и гетерогенный катализ.

Химическое равновесие, равновесные концентрации. Константа химического равновесия, ее связь с изменением изобарно-изотермического потенциала. Смещение химического равновесия, принцип Ле-Шателье. Влияние на смещение химических равновесий изменений условий: концентрации

реагентов, температуры, давления, добавок веществ, не участвующих в рассматриваемом процессе.

Фазовые превращения. Правило фаз Гиббса. (на примере однокомпонентной системы).

3. Растворы

Дисперсные системы, их классификация по размерам частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Грубодисперсные системы, коллоидные растворы. Истинные растворы (газообразные, жидкие и твердые). Способы выражения концентрации растворов (массовая доля, молярная, нормальная и моляльная концентрации, молярная доля). Методы определения концентрации растворов.

Процессы, протекающие при образовании растворов, и сопровождающие их явления. Сольватация (гидратация) ионов. Понятия о контактных, сольватноразделенных ионных парах и свободных сольватированных ионах. Растворимость, влияние различных факторов на растворимость веществ (природы растворителя и растворенного вещества, температуры, давления, посторонних веществ). Кристаллогидраты. Диаграмма состояния воды. Сверхкритическое состояние воды.

Свойства растворов неэлектролитов: понижение давления насыщенного пара над раствором, понижение температуры плавления и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем. Осмос и осмотическое давление. Определение молекулярной массы хорошо растворимого нелетучего вещества.

Теория электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Истинные электролиты и ионогены. Ионные пары. Константы ионизации ($K_{\text{ион}}$), константы диссоциации ($K_{\text{д}}$). Влияние природы растворителя и электролита на равновесия "ионоген - ионные пары - сольватированные ионы". Соотношения между экспериментальными (справочные данные) константами диссоциации ($K_{\text{эксп}}$) и $K_{\text{ион}}$, $K_{\text{д}}$. Понятие о pK . Степень диссоциации. Коллигативные свойства растворов электролитов, изотонический коэффициент и его связь со степенью диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Растворы сильных электролитов, кажущаяся степень диссоциации. Активность и коэффициент активности нейтральной частицы или иона. Ионная сила растворов, расчет коэффициентов активности в водных растворах.

Константа ионизации воды, ионное произведение воды. Современное представление о pH раствора. Расчет pH в растворах электролитов, и его определение с помощью индикаторов и pH -метра. Буферные системы.

Произведение растворимости (ПР) и произведение активностей малорастворимых электролитов. Расчет растворимости веществ из данных по ПР. Влияние одноименных ионов и pH на растворимость малорастворимых веществ. Влияние ионной среды на растворимость веществ.

Гидролиз солей, их классификация по отношению к гидролизу. Константа и степень гидролиза. Диссоциация кислых и основных солей, pH их растворов. Особые случаи гидролиза. Влияние различных факторов на гидролиз солей.

Теории кислот и оснований. Кислоты и основания с точки зрения теории электролитической диссоциации. Протонная теория: определение кислоты и основания, сопряженные пары, протолитическое равновесие. Константа

автопротолиза. Электронная теория Льюиса: определение кислот и оснований, реакции нейтрализации. Теория сольвосистем.

4. Окислительно-восстановительные процессы. Основы электрохимии.

Степень окисления, окисление и восстановление. Типы окислительно-восстановительных реакций. Важнейшие окислители и восстановители, окислители-восстановители. Методы подбора стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях - электронный и ионно-электронный баланс.

Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз "металл - раствор соли металла". Электроды: металлические, газовые и окислительно-восстановительные. Уравнение Нернста. Работа гальванического элемента, элемент Даниэля-Якоби и концентрационные элементы. Водородный электрод и стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов, последовательность разрядки ионов на электродах. Типы коррозии металлов. Механизм электрохимической коррозии. Способы борьбы с коррозией, катодная и анодная защита.

5. Строение атома

Строение атомного ядра, понятия о нуклонах, кварках и ядерных силах. Планетарная модель атома Резерфорда. Квантование энергии, уравнение Планка. Волновые свойства микрочастиц, уравнение Де-Бройля. Принцип неопределенности. Волновая функция, орбиталь. Волновое уравнение Шредингера. Квантовые числа, электронные уровни, подуровни и орбитали. Емкость и порядок заполнения электронных подуровней в атоме. Принцип Паули. Правила Гунда и Клечковского. Полярные диаграммы атомных орбиталей.

Периодический закон Д.И. Менделеева, его современная формулировка. Способы изображения периодической системы (с длинными и короткими периодами). Периоды и группы. s-, p-, d-, f-элементы. Краткая характеристика элемента по его электронной конфигурации и положению в периодической системе. Электронные аналоги. Периодичность в изменении химических свойств элементов и их соединений. Изменение по периодам и группам потенциала ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности, атомных и ионных радиусов.

6. Химическая связь, электронная структура молекул.

Химическая связь, ее основные типы: ионная, ковалентная, металлическая, водородная.

Метод валентных связей. Насыщенность химической связи и валентность элементов. Полярность связи. Длина и энергия связи. Гибридизация орбиталей, условия получения устойчивого гибридного состояния. Направленность химической связи. Влияние неподеленной электронной пары центрального атома на валентные углы. Образование молекул с кратными связями (C_2H_4 , C_2H_2). Модель локализованных электронных пар.

Метод молекулярных орбиталей, основные положения МО ЛКАО. Связывающие и разрыхляющие орбитали. Образование, устойчивость и магнитные свойства гомоядерных молекул и молекулярных ионов (O_2^- , O_2^{2-} и т.п.) первого и второго периодов. Порядок связи. Принцип изоэлектронности. Гетероядерные двухатомные молекулы элементов I-II периодов таблицы Д.И.Менделеева. Несвязывающие МО. Особенности связывающих и разрыхляющих МО в гетероядерных молекулах.. Образование линейных трехатомных молекул, молекул NH_3 и CH_4 с позиций метода МО. Сравнительная характеристика методов валентных связей и молекулярных орбиталей.

Понятия об электронно-дефицитных и орбитально-дефицитных (гипервалентных) связях.

Межмолекулярное взаимодействие. Водородные связи. Основные понятия супрамолекулярной химии (рецептор, субстрат, молекулярное распознавание, комплементарность, предорганизация, супермолекулы, полимолекулярные системы). Клатраты. Газовые гидраты.

7. Твердое состояние

Кристаллы. Основные системы кристаллов. Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ. Химическая связь в кристаллах. Энергия кристаллической решетки. Основные структуры неорганических веществ (островные, цепные, слоистые и координационные). Зонная теория кристаллов. Полупроводники. Твердые растворы. Связь в кристаллических металлах. Ионные, молекулярные и атомные кристаллы. Представления о *плотнейших упаковках шаров* и координационном числе атома или иона. Аморфное состояние.

8. Комплексные соединения

Основные понятия химии комплексных соединений - комплексообразователь, лиганд, внутренняя и внешняя сферы комплекса, координационное число центрального атома, дентатность лиганда. Типы комплексных соединений (катионные, нейтральные и анионные; моноядерные и полиядерные; гомоядерные и гетероядерные). Номенклатура и изомерия комплексных соединений.

Диссоциация комплексных соединений в растворах. Общие и ступенчатые константы устойчивости комплексов, константы нестойкости. Актуальность изучения состояния вещества в растворах. Специфика равновесий в растворах. Исследуемая система. Уравнения материального баланса исследуемой системы, основные принципы их составления (на примерах). Представленность формы в материальном балансе и ее представленность в системе.

Детальный компонент. Химическая форма и среда. Различные уровни детализации состава растворов и представления химических равновесий. Уравнения химической реакции (процесса) и уравнение химического равновесия. Набор линейно независимых уравнений химических равновесий (базис). Основные типы химических равновесий в растворах.

Константа равновесия - химический инвариант. Активность и коэффициент активности. Константы, выраженные через активности. Концентрационные константы. Смешанные константы. Ионная сила раствора.

Принцип постоянной ионной силы. Среднеионный коэффициент активности иона и методы его определения. Коэффициент активности отдельного иона. Построение шкал активности отдельных ионов (на примере измерения pH).

Константы кислотной диссоциации и протонирования, соотношения между ними. Ступенчатые и полные (общие) константы устойчивости комплексов (stability constants), взаимосвязь между ними.

Вторичные концентрационные переменные. Функция образования. Мольная доля (степень образования) формы. Степень комплексообразования (функция закомплексованности). Взаимосвязь между вторичными переменными. Построение диаграмм распределения форм в случае диссоциации многоосновных кислот или образования комплексных соединений на основании известных констант протонирования или констант устойчивости комплексов.

Условные константы устойчивости. Метод условных констант в практике расчетов химических равновесий, его применение в аналитической химии и химии комплексных соединений.

Равновесия в водных растворах. Аква-, гидроксо- и оксокомплексы и генетическая связь между ними. Состояние химических элементов в "некомплексообразующих" и "комплексообразующих" средах.

Реакции комплексных соединений в растворах, *транс*-влияние и *цис*-эффект. Инертные и лабильные комплексы. Классификация механизмов реакций замещения лигандов в комплексных соединениях. Стереохимически нежесткие и флуктуирующие комплексы. Бионеорганическая химия.

Концепция жестких и мягких кислот и оснований.

9. Химическая связь в комплексных соединениях

Теории координационной связи. Метод валентных связей. Теория кристаллического поля, расщепление d-орбиталей в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном полях. Спектрохимический ряд лигандов, окраска комплексов. Энергия стабилизации кристаллическим полем, высокоспиновые и низкоспиновые комплексы. Октаэдрические комплексы с позиции метода МО.

II. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изложение материала должно включать: общую характеристику группы, основные сырьевые источники соединений элементов, способы их переработки, лабораторные способы получения важных соединений. При описании химических свойств рассматривают кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства, способность к комплексообразованию.

Химия s- и p-элементов

Водород. Фтор. Хлор. Подгруппа брома.

Кислород, сера. Подгруппа селена.

Азот и фосфор. Подгруппа мышьяка.

Углерод и кремний. Подгруппа германия.

Оксосоединения p-элементов IV-VII групп периодической системы.

Бор. Алюминий. Подгруппа галлия.

Бериллий. Магний. Подгруппа кальция.

Литий, натрий. Подгруппа калия.
Гелий, неон. Аргон. Подгруппа криптона.

Химия d- и f-элементов

Простые вещества. Степени окисления. Координационные соединения d-элементов.

Подгруппа скандия. Подгруппа титана, ванадия, хрома, марганца.

Триада: железо, кобальт, никель. Платиновые металлы.

Подгруппа меди и цинка.

Семейство лантаноидов. Физические и химические свойства элементов и важных соединений.

Семейство актиноидов. Физические и химические свойства элементов и важных соединений.

Основная литература

1. Неорганическая химия / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии М.: Академия, 2004, 240 с.
2. Неорганическая химия / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов М.: Академия, 2004, 368 с.
3. Неорганическая химия: / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3, книга 1: Химия переходных элементов М.: Академия, 2007, 352 с.
4. Неорганическая химия: / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3, книга 2: Химия переходных элементов М.: Академия, 2007, 400 с.
5. Гринвуд, Норманн. Химия элементов: в 2-х томах/ 3-е изд. 2015. Т.1 / А. Эрншо ; пер. В. А. Михайлов [и др.]. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 607 с.
6. Гринвуд, Норманн. Химия элементов: в 2-х томах/ 3-е изд. 2015. Т.2 / А. Эрншо ; пер. В. А. Михайлов [и др.]. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 670 с.
7. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487с.
8. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2014. Т.1. 679с.
9. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2014. Т.2. 485с.
Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1975; 1988; 1998; 2001.
10. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. М.: Мир, 1979, 550 с.

9. Кораблева Т.П., Корольков Д.В. Теория периодической системы. С.-Петербург: С.-Петербургский университет, 2005, 174 с.

Дополнительная литература

1. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. Т. 1. М.: Мир, 2002, 540 с.
2. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. Т. 2. М.: Мир, 2002, 528 с.
3. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 1998. 287с.
4. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 696с.
5. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. М.: Высш. шк., 1970. 213с.

Программу составил: профессор Головнев Н.Н.

