

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



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

/Д.С. Гуц/

«30» октября 2023 года

ПРОГРАММА
вступительного испытания для поступающих в аспирантуру

1.4 Химические науки

шифр и наименование группы научных специальностей

1.4.1 Неорганическая химия

шифр и наименование научной специальности

ПРОГРАММА вступительного экзамена в аспирантуру по неорганической химии

1. Энергетика химических процессов

Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Тепловой эффект химической реакции. Функции состояния системы. Внутренняя энергия, энтальпия. Закон Гесса и его приложения. Энтропия. Стандартные энтропии веществ. Свободная энергия Гиббса), энтальпийный и энтропийный факторы процесса. Оценка возможности протекания химических реакций в стандартных и нестандартных условиях. Химический потенциал.

2. Химическая кинетика и химическое равновесие

Скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций. Влияние концентрации на скорость химических реакций. Порядок и молекулярность. Влияние температуры на скорость химических реакций. Энергия активации. Уравнение Аррениуса для константы скорости химической реакции.

Константа химического равновесия. Смещение химического равновесия.

3. Окислительно-восстановительные равновесия (ОВР)

Стандартные электродные потенциалы ($E^0_{\text{Ox/Red}}$). Работа в электрохимической цепи. Вычисление ΔG и константы равновесия при известных ($E^0_{\text{Ox/Red}}$). Расчет ($E^0_{\text{Ox/Red}}$) исходя из известных значений стандартных электродных потенциалов для других редокс-пар. Вольтэквивалент. Формы представления данных по стандартным электродным потенциалам. Ряды Латимера и диаграммы Фроста, их применение. Оценка восстановительной и окислительной способности воды. Критерии для сравнения устойчивости соединений с различными степенями окисления в водных растворах. Влияние pH на равновесия ОВР. Окислительно-восстановительные превращения комплексных соединений.

4. Строение атома и Периодический закон

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. 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.

5. Химическая связь и строение вещества

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. 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.

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

Межмолекулярное взаимодействие. Агрегатные состояния. Типы взаимодействий в растворах. Кристаллическое и аморфное состояние. Элементарная ячейка. Ионные кристаллы. Связь в кристаллических металлах. Свойства веществ с ионной, атомной, молекулярной решетками. Понятие о зонной теории твердого тела. Представления о плотнейших упаковках шаров и координационном числе атома или иона.

6. Комплексные соединения

Классификация комплексных соединений, их диссоциация в растворах.

Реакции обмена лигандов при комплексообразовании. Активированный комплекс. Интермедиат. Кинетические уравнения. Детальный механизм химической реакции. Механизмы нуклеофильного замещения лигандов S_{N1} и S_{N2} (классификация по Хьюзу и Ингольду). Взаимосвязь энтальпии активации и энергии активации. Энтропия активации. Солевой эффект. Лабильные и инертные комплексы, критерий Таубе. Влияние электронной структуры центрального атома на лабильность комплексов, теория Таубе. Установление стехиометрического механизма. Классификации механизмов реакций замещения в координационных соединениях. Стехиометрический и молекулярный механизм по Лэнгфорду-Грею. Классификация Ингольда-Басоло-Пирсона.

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.

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 p-элементов

Подгруппа мышьяка.

Подгруппа галлия.

Подгруппа олова

.

Химия d- и f-элементов

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

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

Подгруппа железа, кобальта, никеля. Платиновые металлы.
Подгруппа меди и цинка.
Семейство лантанидов.
Семейство актинидов.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Т.2. Химия непереходных элементов. 2004.
2. Третьяков Т.3. Книга 1. Химия переход. элементов. 2007. (Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Mo, W; Tc, Re);
3. Третьяков Т.3. Книга 2. Химия переход. элементов. 2007. (Платиновые металлы. Sc, Y, La; Ln, Ac).
4. 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. Наличие в библиотеке 2008, 2011
5. Д. Шрайвер, П. Эткинс. Неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 2004. 679 с.
6. Д. Шрайвер, П. Эткинс. Неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 2004. 486 с.
7. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М.: Высш.шк., 1998; 2001.

Программу составил:



профессор Головнев Н.Н.