

ПРОГРАММА
вступительного испытания по специальной дисциплине
«Неорганическая химия»
по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Структура вступительного экзамена

Вступительное испытание в аспирантуру по специальной дисциплине - вступительный экзамен - проводится в очной форме и состоит из устного ответа на вопросы.

В ходе обсуждения поступающему могут быть заданы вопросы из всех разделов дисциплины «Неорганическая химия».

Содержание вступительного экзамена

1. Строение вещества и периодический закон Д.И. Менделеева. Основные представления о строении атома. Уравнение Шредингера. Квантовые числа и формы электронных орбиталей. Распределение электронов по атомным орбиталям. Принцип Паули. Правило Хунда.

2. Современная формулировка периодического закона, структура Периодической системы химических элементов. Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности. Перспективы открытия новых элементов. Периодичность изменения свойств простых веществ, оксидов и гидроксидов.

3. Природа химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химической связи. Ковалентная связь. Гибридизация орбиталей при образовании ковалентной связи. Принцип отталкивания электронных пар валентной оболочки и форма молекул. Направленность и насыщенность ковалентной связи. Донорно-акцепторная связь. Ионная связь и ее характеристики. Водородная связь, ее природа. Влияние водородной связи на свойства веществ.

4. Основные понятия координационной теории. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Природа химической связи в комплексных соединениях. Метод валентных связей и теория кристаллического поля.

5. Основные закономерности протекания химических процессов. Основные понятия химической термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия. Стандартное состояние и стандартные энтальпии образования веществ. Энтальпия химических реакций. Закон Гесса. Обратимые и необратимые процессы.

6. Энтропия и ее физический смысл. Стандартная энтропия и стандартная энтропия образования веществ. Зависимость энтропии от параметров состояния. Энергия Гиббса и направление химических процессов. Критерии самопроизвольного протекания химических реакций. Энтальпийный и энтропийный факторы процесса.

7. Химическое равновесие. Основные признаки химического равновесия. Константа химического равновесия и ее связь с энергией Гиббса. Равновесие в гомогенных и в гетерогенных системах. Смещение химического равновесия.

8. Скорость химической реакции, ее зависимости от природы веществ, их концентрации и температуры. Константа скорости и ее зависимость от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химической реакции. Влияние катализатора на скорость реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Понятие о цепных реакциях.

9. Растворы. Равновесия в растворах электролитов. Современные представления о природе растворов. Особенности жидких растворов. Порядок в жидкостях, структура воды и водных растворов. Теория электролитической диссоциации.

10. Ионное произведение воды и его зависимость от температуры. Водородный

показатель (рН), шкала рН. Сильные и слабые электролиты. Зависимость степени электролитической диссоциации от концентрации, температуры и природы растворителя. Константа диссоциации и ее связь с энергией Гиббса. Закон разбавления Оствальда. рН растворов сильных и слабых кислот и оснований. Буферные растворы.

11. Равновесие в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов. Произведение растворимости. Гидролиз солей. Обратимый и необратимый гидролиз. Степень и константа гидролиза. Способы усиления и подавления гидролиза.

12. Диссоциация комплексных соединений в растворах. Устойчивость комплексов в растворах и основные факторы, ее определяющие. Константа нестойкости и константа устойчивости комплексов.

13. Металлы и неметаллы. Положение элементов - металлов и неметаллов - в Периодической системе. Зависимость физических и химических свойств металлов и неметаллов от их положения в Периодической системе.

14. Общая характеристика неметаллов. Физические и химические свойства неметаллов. Основные типы химических соединений неметаллов с другими неметаллами и с металлами (тип связи, степень окисления, строение молекул и кристаллов, реакционная способность).

15. Распространенность неметаллов, формы нахождения их в природе. Получение неметаллов в свободном состоянии (лабораторные и промышленные методы). Общая характеристика элементов подгруппы серы, подгруппы галогенов, благородных газов. Характеристика важнейших неметаллов - водорода, кислорода, азота, фосфора, углерода, кремния, бора.

15. Общая характеристика металлов. Особенности строения электронных оболочек атомов металлов. «Металлическая» связь. Физические и химические свойства металлов.

16. Основные классы химических соединений металлов: бинарные и более сложные соединения с металлами и неметаллами, гидраты окисей, перекисные соединения, соли, комплексные соединения различных типов, металлоорганические соединения. Изменение термодинамической стабильности, кислотно-основных свойств оксидов металлов в различной степени окисления и их производных в подгруппах и периодах Периодической системы.

17. Проблема амфотерности. Распространенность металлов, формы их нахождения в природе. Способы получения металлов высокой чистоты (электролиз, термическое разложение летучих соединений, вакуумная возгонка, зонная плавка). Общая характеристика элементов подгруппы лития (щелочные металлы), меди, бериллия (щелочноземельные металлы), цинка, алюминия-скандия (редкоземельные элементы), галлия, титана, ванадия, мышьяка, хрома, марганца, элементов триады железа, платиновых металлов. Специфика свойств переходных металлов (поливалентность, магнитные свойства, образование окрашенных соединений, комплексообразование и т.д.). Сплавы металлов. Твердые растворы замещения и внедрения. Конструкционные и тугоплавкие металлы.

18. Сопоставление химических свойств элементов подгруппы лития и подгруппы меди. Особенности химических свойств соединений лития и соединений элементов подгруппы меди в высших степенях окисления.

19. Сопоставление химических свойств элементов и соединений подгруппы бериллия и подгруппы цинка. Особенности химических свойств бериллия и его соединений.

20. Сопоставление химических свойств элементов подгруппы фтора и подгруппы марганца. Особенности химических свойств соединений элементов в высших степенях окисления.

21. Сопоставление химических свойств элементов подгруппы кислорода и подгруппы хрома. Особенности химических свойств соединений хрома.

22. Общая характеристика *f*-элементов. Особенности строения электронных оболочек атомов. Лантаноидное и актиноидное сжатие. Внутренняя периодичность в семействах

лантаноидов и актиноидов.

23. Семейство лантаноидов. Степени окисления элементов и закономерности их изменения в ряду. Основные классы химических соединений – получение и химические свойства. Комплексные соединения лантаноидов.

24. Семейство актиноидов. Методы получения и физико-химические свойства актиноидов. Степени окисления актиноидов и закономерности их изменения в ряду. Комплексные соединения актиноидов. Особенности химии урана.

25. Сверхтяжелые химические элементы и их положение в Периодической системе. Проблемы и перспективы синтеза сверхтяжелых химических элементов. Вклад российских ученых в открытие сверхтяжелых химических элементов.

26. Прямой синтез соединений из простых веществ. Реакции в газовой фазе, водных и неводных растворах, расплавах. Метод химического осаждения из газовой фазы, использования надкритического состояния. Золь-гель метод. Гидротермальный синтез.

27. Твердофазный синтез и его особенности; использование механохимической активации. Химические транспортные реакции для синтеза и очистки веществ.

28. Дифракционные методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.

29. Спектральные методы исследования: электронные спектры в видимой и УФ-области. Колебательная спектроскопия – ИК- и комбинационного рассеяния. Спектроскопия ЭПР, ЯМР.

30. Оптическая и электронная микроскопия. Термогравиметрия и масс-спектрометрия.

ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

Вопрос 1. Общая характеристика металлов. Особенности строения электронных оболочек атомов металлов. «Металлическая» связь. Физические и химические свойства металлов.

Вопрос 2. Метод химического осаждения из газовой фазы, использования надкритического состояния. Золь-гель метод.

Вопрос 3. Дифракционные методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.

Основная литература

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Часть 1. М.: Химия.2001.
2. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Часть 2. М.: Химия.2001.
3. Б.Д.Степин, А.А.Цветков. Неорганическая химия. М. Высш. Школа, 1991.
4. Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л. Андреева. Химические свойства неорганических веществ. М., Химия, 1996; 1997 (2-е изд.)
5. Реми. Курс неорганической химии. М., Мир, 1969, Т 1 и 2.
6. Ф.Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия, М., Мир, 1969, тт.1-3.
7. Соединения переменного состава, под ред. Б.В.Ормонта, М.-Л., Химия, 1969.
8. И.Б.Берсукер, Строение и свойства координационных соединений, Л., Химия, 1976.
9. К.Б.Яцимирский, В.К.Яцимирский, Химическая связь, Киев, Вища школа, 1975.
10. Р.Гилеспи. Геометрия молекул, М., Мир, 1975.
11. М.Х.Карапетьянц. Химическая термодинамика, М., Высшая школа, 1976.
12. Н.Хенней. Химия твердого тела, М., Мир, 1971.
13. Р.Драго. Физические методы в неорганической химии, М., Мир, 1967.
14. Химия и технология редких и рассеянных элементов. В 3 томах. Под ред. К.А. Большакова. М., Мет-я, 1969-1972.

Дополнительная литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 3-е изд. М.: Высш. шк., 1998.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2001. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. 1—3. М.: Мир, 1969.
3. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. М.: Мир, 1997.
4. Неорганическая химия / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Т. 1, 2. М.: Химия, 2001.
5. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
6. Гиллеспи Р, Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992.
7. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985. Драго А. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981.
8. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высш. шк., 1978.
9. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990.
10. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 2001. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1, 2. М.: Химия, 1972—1973.
11. Пиментел Дж., Кунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992. Полторак О.И., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1984.
12. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Т. 1, 2. М.: Изд-во МГУ, 1991, 1994. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: ВХК РАН, 1999.
13. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2001. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1—3. М.: Мир, 1987.
14. Фримантл М. Химия в действии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1991.