

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Кубанский государственный университет»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
и инновациям, профессор
М.Г. Барышев



_____ 2015

Программа вступительного экзамена в аспирантуру

по специальности
02.00.01 НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Раздел 1. Общая химия

Основные понятия и законы химии.

Атомно-молекулярная теория. Основные стехиометрические законы. Газовые законы. Понятие о химическом эквиваленте, закон эквивалентов. Определение атомных масс элементов.

Строение атома и химическая связь.

Развитие представлений о строении атома. Модели Томсона, Резерфорда, постулаты Бора. Квантово-корпускулярный дуализм, гипотеза де Бройля, волновая природа электрона, принцип неопределенности Гейзенберга.

Волновая функция электрона. Уравнение Шредингера. Радиальная и орбитальная составляющие волновой функции. Понятие о квантовых числах.

Порядок заполнения электронных оболочек. Зависимость энергии орбиталей от главного и орбитального квантовых чисел. Принцип Паули. Правило Хунда. Правила Клечковского.

Свойства атомов: радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность (по Полингу, Малликену, Олреду-Рохову), валентность и степень окисления. Периодичность в изменении свойств атомов химических элементов. Периодический закон. Периодическая система Менделеева. Общие свойства различных классов химических элементов.

Состав атомного ядра. Дефект массы. Зависимость устойчивости ядер от числа нуклонов. Радиоактивность. Зависимость скорости радиоактивного распада от числа частиц. Период полураспада. Ядерные реакции. Реакции деления и синтеза ядер.

Природа химической связи. Типичная зависимость потенциальной энергии системы от межъядерного расстояния. Характеристики химической связи: энергия, длина.

Ионная связь. Расчет энергии ионной связи и энергии кристаллической решетки. Влияние размеров ионов и их заряда на степень ионности связи, правило Фаянса.

Основные положения метода валентных связей (ВС). Способ построения волновой функции молекулы. Объяснение причины устойчивости молекул в методе ВС. Направленность и насыщенность ковалентных связей, σ - и π -связи, теория резонанса, теория гибридизации атомных орбиталей, механизм образования донорно-акцепторной связи.

Метод отталкивания электронных пар валентной оболочки (метод Гиллеспи), зависимость геометрии молекул от количества и вида электронных пар.

Основные положения метода молекулярных орбиталей (метод МО ЛКАО). Способ построения волновой функции молекулы. Объяснение причины устойчивости молекул в методе МО. Виды двухцентровых МО (связывающие и разрыхляющие a_s , a_p , a_{sp} , a_d , π_p , π_d , S_d - орбитали, примеры несвязывающих орбиталей). Энергетические диаграммы МО двухатомных гомоядерных молекул элементов I и II периода. Порядок связи в молекуле. Магнитные свойства веществ. Построение энергетических диаграмм МО двухатомных гетероядерных молекул. Понятие о многоцентровых МО, объяснение устойчивости электроннодефицитных и электронноизбыточных соединений методом МО.

Межмолекулярное взаимодействие (силы Ван дер Ваальса): диполь-дипольное, индукционное, дисперсионное взаимодействия.

Водородная связь: интерпретация в рамках методов ВС и МО, влияние наличия водородной связи на свойства веществ.

Металлическая связь. Объяснение свойств диэлектриков, металлов, полупроводников с использованием зонной теории.

Типы кристаллических решеток. Дефекты кристаллической решетки, классификация, влияние на электрические свойства. Причины отклонений от

стехиометрии в составе твердых веществ. Понятие о дальтонидах и бертоллидах в трактовке Курнакова.

Строение комплексных соединений.

Координационная теория Вернера. Понятия: центральный атом, лиганды, внешняя и внутренняя сферы комплекса, координационное число, дентатность лиганда. Номенклатура комплексных соединений, изомерия комплексных соединений.

Строение комплексных соединений с позиций метода ВС. Гибридизация орбиталей при образовании октаэдрических, тетраэдрических и квадратных комплексов. Спинсвязанные и спинсвободные, внутри- и внешнеорбитальные комплексы, недостатки метода ВС.

Теория кристаллического поля (ТКП). Объяснение устойчивости комплексов. Расщепление d-орбиталей центрального атома в кристаллическом поле октаэдрического, тетраэдрического, тетрагонально-бипирамидального и квадратного комплексов. Низко- и высокоспиновые комплексы. Связь энергии расщепления с окраской комплекса, спектрохимический ряд лигандов. Энергия стабилизации кристаллического поля (ЭСКП). Расчет ЭСКП для октаэдрических и тетраэдрических комплексов. Понятие об эффекте Яна-Теллера.

Применение метода МО к координационным соединениям - теория поля лигандов (ТПЛ). Построение энергетических диаграмм МО для октаэдрических комплексов без учета и с учетом π -перекрывания. Сравнение различных методов описания строения комплексных соединений.

Энергетика и направление химических процессов.

Понятия: термодинамическая система, параметры (функции) состояния. Внутренняя энергия, теплота, работа.

Первый закон термодинамики, применение в химии: закон Гесса, следствия из закона Гесса. Стандартное состояние вещества, стандартные энтальпии образования. Термохимические расчеты, основанные на законе Гесса, цикл Борна-Габера.

Теплоемкость веществ, зависимость теплового эффекта от температуры (закон Кирхгоффа), теплоемкость одно-, двух- и многоатомных идеальных газов, твердых тел, теоретическое объяснение правила Дюлонга и Пти.

Работа расширения идеального газа в изобарных и изотермических условиях. Понятие о равновесных процессах в химической термодинамике.

Самопроизвольное и несамопроизвольное протекание процессов. Второй закон термодинамики. Изменение энтропии в различных процессах (химическая реакция, нагревание вещества, фазовый переход, расширение газа). Вероятностная трактовка понятия "энтропия", уравнение Больцмана. Третий закон термодинамики (постулат Планка). Расчет абсолютных значений энтропии.

Критерии самопроизвольного протекания химических процессов в различных системах. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Понятие о химическом потенциале.

Термодинамический вывод закона действующих масс. Уравнение изотермы химической реакции. Зависимость константы равновесия от температуры. Принцип Ле Шателье.

Химическая кинетика.

Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Механизм реакции. Порядок и молекулярность реакции. Кинетические кривые реакций первого и второго порядков, определение константы скорости и порядка реакции по экспериментальным данным.

Зависимость скорости реакции от температуры: правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса. Представление о теории активных столкновений и теории активированного комплекса, физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Катализ.

Многокомпонентные системы; растворы.

Гетерогенные равновесия. Понятие о фазе, независимом компоненте, числе степеней свободы. Основной закон гетерогенного равновесия (правило фаз Гиббса).

Диаграммы состояния, фазовая диаграмма воды. Диаграммы состав - свойства для процесса кристаллизации в двухкомпонентных системах различного вида. Твердые растворы.

Жидкие растворы. Способы выражения состава раствора. Растворимость. Энергетика процессов растворения, влияние энтальпийного и энтропийного факторов.

Идеальные растворы. Закон Рауля. Кипение и замерзание растворов. Определение молекулярной массы в эбулиоскопическом и криоскопическом методе. Осмос. Осмотическое давление.

Отклонения растворов от идеальности. Активность. Коэффициент активности. Электролитическая диссоциация. Изотонический коэффициент. Теория Дебая - Хюккеля для растворов электролитов.

Сильные и слабые электролиты. Диссоциация слабых электролитов. Константа и степень диссоциации. Закон разбавления Оствальда.

Равновесие между раствором электролита и осадком. Произведение растворимости. Условие выпадения осадка. Солевой эффект.

Диссоциация воды. Водородный показатель. Расчет pH растворов кислот и оснований. Гидролиз солей, расчет pH растворов гидролизующихся солей, условия протекания «необратимого» гидролиза. Буферные растворы, расчет pH, буферная емкость.

Основные положения протолитической теории Бренстеда-Лоури, применение к реакциям нейтрализации, диссоциации, гидролиза, протекающим в водных растворах; сопряженные пары кислот и оснований. Применение теории Бренстеда-Лоури к неводным растворам.

Теория Льюиса. Основные понятия теории Пирсона, жесткие и мягкие кислоты и основания, применение теории к реакциям комплексообразования, объяснение устойчивости комплексов.

Реакции комплексообразования в растворах. Константы нестойкости и устойчивости комплексных соединений. Кинетически лабильные и инертные комплексы. Механизм реакций обмена лигандов.

Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные процессы как реакции переноса электрона. Окислители и восстановители. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах методом ионно-молекулярных полуреакций.

Количественные характеристики окислительно-восстановительных переходов. Электродные потенциалы металлов. Гальванический элемент. Водородный электрод и водородный нуль отсчета потенциалов. Стандартные условия и стандартный потенциал полуреакции. Таблицы стандартных восстановительных потенциалов. Использование табличных данных для оценки возможности протекания окислительно-восстановительных реакций в стандартных условиях. Уравнения Нернста для потенциала электрода и для редокс-реакции.

Влияние pH на величину потенциалов водородного, кислородного и других электродов. Участие воды в реакциях в качестве окислителя и восстановителя, зависимость от pH. Схемы Латимера.

Электролиз растворов и расплавов, процессы, протекающие на катоде и аноде, учет влияния плотности тока на электродный потенциал. Коррозия металлов, механизм электрохимической коррозии, способы защиты от коррозии.

Раздел 2. Химия элементов

Водород, его соединения.

Водород в природе. Изотопы водорода. Валентные возможности атома и характерные степени окисления. Молекула H_2 . Получение водорода. Физические и химические свойства простого вещества. Взаимодействие кислорода с водородом. Механизм реакции водорода с кислородом.

Растворение водорода в металлах Ионы H^+ и H^- , ковалентные, ионные и металлоподобные гидриды, гидридные комплексы.

p-элементы VII группы (галогены).

Общая характеристика группы, особенности фтора, свойства простых веществ (растворимость в различных растворителях, реакция с водой, химическая активность, термическая устойчивость). Галогеноводороды: строение молекул, физические и химические свойства, термическая устойчивость, сравнительная характеристика, кислотные и восстановительные свойства. Фтороводород, водородная связь в соединениях фтора. Способы получения галогеноводородов. Галогениды металлов и неметаллов.

Вторичная периодичность в ряду кислородных соединений галогенов. Изменения строения, устойчивости, кислотных и окислительных свойств в ряду кислородсодержащих кислот галогенов $HGO - HGO_2 - HGO_3 - HGO_4$ и их солей. Оксиды галогенов.

Соединения галогенов друг с другом. Формы существования и строение молекул. Химические свойства и методы получения. Взаимодействие с водой.

Общие свойства псевдогалогенов.

p-элементы VI группы (халькогены).

Общая характеристика группы, особенности кислорода. Кислород в природе. Валентные возможности атома и характерные степени окисления. Строение молекулы O_2 (метод МО), парамагнетизм кислорода. Получение кислорода. Физические и химические свойства простого вещества. Аллотропия кислорода, озон. Оксиды и их классификация. Вода: строение молекулы, межмолекулярное взаимодействие и структура воды в жидком и твердом состоянии, аномалии воды, химические свойства. Перекись водорода: строение и свойства. Ионы O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^- , O^{3-} . Супероксиды, озониды, их взаимодействие с водой.

Модификации серы, фазовая диаграмма серы. Химические свойства простых веществ элементов подгруппы серы. Гидриды серы, селена, теллура: сравнение устойчивости, восстановительных свойств, кислотных свойств водных растворов. Сульфиды металлов, сульфаны и полисульфиды.

Кислородные соединения серы, селена, теллура: вторичная периодичность, изменение кислотных и окислительно-восстановительных свойств в рядах оксидов (SO_2 - SeO_2 - TeO_2 , SO_3 - SeO_3 - TeO_3) и соответствующих кислот. Электронное строение сульфит, бисульфит и сульфат-ионов. Серная кислота и ее соли. Тиосерная кислота и ее соли (тиосульфаты). Продукты замещения в серной кислоте: полисульфаты, галогенангидриды, пероксо-кислоты. Политионовые кислоты, строение политионат-ионов.

Галогениды серы, селена, теллура.

p-элементы V группы.

Общая характеристика группы, особенности азота. Склонность атомов к образованию цепей, кратных связей.

Простые вещества: строение молекулы азота, его физические и химические свойства, проблема связывания атмосферного азота; модификации фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута.

Общая характеристика гидридов: строение молекул, термическая устойчивость, восстановительные свойства, кислотно-основные свойства. Аммиак: физические и химические свойства, свойства жидкого аммиака, свойства солей аммония. Гидразин, гидроксилламин, азотистоводородная кислота, азид-ион: строение и свойства.

Кислородные соединения азота. Закись азота и азотноватистая кислота: строение молекул и свойства. Оксид азота (II) - строение молекулы в рамках методов МО и ВС, устойчивость иона нитрозония. Оксид азота (III) и азотистая кислота, нитриты. Оксиды азота (IV): равновесие в системе NO_2 - N_2O_4 . Оксид азота (V), азотная кислота: строение молекул, окислительные свойства; нитраты: строение нитрат-иона, свойства нитратов.

Оксиды фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута: устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Строение оксидов фосфора, строение кислородсодержащих кислот фосфора, кислотные и окислительно-восстановительные свойства.

Галогениды элементов VA группы.

p-элементы IV группы.

Общая характеристика группы, особенности углерода. Склонность атомов к образованию цепей, кратных связей. Валентности, степени окисления и координационные числа, характерные для атомов элементов.

Простые вещества: типы кристаллических структур углерода (алмаз, графит, карбин), кремния, олова (α, β, γ-формы), свинца; химические свойства.

Водородные соединения углерода и кремния: строение, различия в реакционной способности.

Оксиды углерода: строение, физические и химические свойства (взаимодействие с водой, окислительно-восстановительные свойства), карбонилы металлов. Угольная кислота и ее соли. Оксид кремния, кремниевые кислоты, силикаты. Закономерности в изменении строения и химических свойств оксидов и гидроксидов Ge, Sn, Pb: кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

p-элементы III группы.

Закономерности в изменении электронной конфигурации, радиусов атомов, электроотрицательности элементов. Особенности бора. Валентности, степени окисления и координационные числа, характерные для атомов элементов. Кристаллическая структура, физические и химические свойства бора.

Получение, строение и свойства диборана: восстановительные свойства, реакция с водой, образование боргидридных комплексов, их строение. Высшие бораны: строение (элементы структуры), закономерности в изменении свойств. Бориды.

Строение оксида бора и борных кислот. Равновесия в растворах борной кислоты и ее солей, зависимость от pH. Диагональное сходство бора и кремния на примере гидридов, галогенидов, оксидов и оксокислот. Соединения бора с азотом: аналогия с алмазом и графитом.

Физические и химические свойства Al, Ga, In, Tl. Закономерности в изменении свойств соединений (оксиды, гидроксиды, галогениды) элементов в степени окисления +3. Комплексные соединения. Соединения в низших степенях окисления.

s-элементы II группы.

Закономерности в изменении электронной конфигурации, радиусов атомов, электроотрицательности элементов. Особенности бериллия (диагональное сходство с алюминием). Свойства простых веществ, гидридов, галогенидов. Оксиды и гидроксиды: закономерности в изменении свойств. Комплексные соединения.

s-элементы I группы.

Закономерности в изменении электронной конфигурации, радиусов атомов, электроотрицательности элементов. Особенности лития (диагональное сходство с магнием). Свойства простых веществ: взаимодействие с кислородом, водой. Закономерности в строении и свойствах соединений с кислородом, гидроксидов, карбонатов, галогенидов.

Инертные газы.

Электронная конфигурация, закономерности в изменении свойств атомов и простых веществ в группе. Получение, химические свойства инертных газов (взаимодействие с водой, синтез Барлетта). Строение и свойства фторидов ксенона. Кислородные соединения ксенона.

d-элементы IV группы.

Электронная конфигурация, размер, характерные степени окисления и координационные числа атомов элементов группы. Свойства простых веществ, оксидов и гидроксидов. Структура смешанных оксидов титана,

химия водных растворов, комплексные соединения. Соединения титана в низших степенях окисления.

d-элементы V группы.

Электронная конфигурация, размер, характерные степени окисления и координационные числа атомов элементов группы. Свойства простых веществ. Соединения элементов со степенью окисления +5: сравнительная устойчивость, равновесия в водных растворах. Соединения ванадия в низших степенях окисления.

d-элементы VI группы.

Электронная конфигурация, размер, характерные степени окисления и координационные числа атомов элементов группы. Свойства простых веществ. Соединения элементов со степенью окисления +6: сравнительная устойчивость оксидов, кислот, анионов, окислительная способность, равновесия в водных растворах, изо- и гетерополисоединения, соединения с серой. Соединения хрома в низших степенях окисления, свойства оксидов и гидроксидов. Соединения Mo и W в низких степенях окисления: "сини" и "бронзы".

d-элементы VII группы.

Электронная конфигурация, размер, характерные степени окисления и координационные числа атомов элементов группы. Свойства простых веществ. Соединения марганца в степенях окисления +2, +3, +4, +6, +7: свойства (кислотно-основные и окислительно-восстановительные) оксидов и гидроксидов. Соединения элементов со степенью окисления +7: сравнительная устойчивость оксидов, кислот, анионов, окислительная способность.

d-элементы VIII группы.

Электронная конфигурация, размер, характерные степени окисления и координационные числа атомов элементов группы.

Элементы подгруппы железа: свойства простых веществ, устойчивость соединений со степенью окисления +2 и +3, кислотно-основные и

окислительно-восстановительные свойства оксидов и гидроксидов. Комплексные соединения. Соединения железа^{^!}).

Элементы подгруппы платины: свойства простых веществ (реакции с кислотами, неметаллами), сопоставление свойств соединений в различных степенях окисления.

d-элементы I группы.

Электронная конфигурация, размер, характерные степени окисления и координационные числа атомов элементов группы. Свойства простых веществ. Соединения элементов в степенях окисления +1, +2, +3.

Элементы побочной подгруппы II группы.

Электронная конфигурация, размер, характерные степени окисления и координационные числа атомов элементов группы. Свойства простых веществ (место в ряду напряжений, причина инертности ртути). Соединения элементов в степени окисления +2. Ион Hg_2^{2+} .

Элементы побочной подгруппы III группы.

Электронная конфигурация, размер, характерные степени окисления и координационные числа атомов редкоземельных элементов. Свойства простых веществ, оксидов и гидроксидов элементов в состоянии окисления +3. Устойчивость соединений со степенью окисления +2 и +4.

Актиний и актиноиды: сравнение энергий 5f-, 6d- и 7p-орбиталей, нахождение в природе, способы получения, устойчивость степеней окисления +3, +4, +5 и +6 для элементов первой половины ряда, аналогия с d-элементами, соединения со степенью окисления +3 для элементов второй половины ряда.

**2. Учебно-методическое и информационное обеспечение
вступительного экзамена в аспирантуру по специальности
02.00.01 Неорганическая химия**

а) основная литература:

1. Неорганическая химия: в 3 т.: учебник для студентов вузов / под ред. Ю.Д. Третьякова. - М. : Академия, 2004.
2. Хаханина Т.И. Неорганическая химия. М., Юрайт, 2010, 288с.
3. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 2004. - 527 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 2003. - 743 с

б) дополнительная литература:

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов: В 2 кн. - М.: Химия, 2001.
2. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия.
3. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа.
4. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г., Курс химической кинетики. М.: Высшая школа.
5. Спайс Дж. Химическая связь и строение. М.: Мир.
6. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высшая школа.
7. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. М.: Химия.
8. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М.: Мир.
9. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия: М.: Изд-во МГУ, 1991.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир. 1-3 тт.