

ФГАОУ ВПО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

УТВЕРЖДАЮ



Проректор по научной деятельности

Д.К Нурғалиев

02 2012 г.

Программа кандидатского экзамена

Научная специальность

02.00.01 – Неорганическая химия

Казань
2012

1. Вопросы программы кандидатского экзамена по специальности

02.00.01 – Неорганическая химия

1. Основные представления о строении атома. Волновая функция и уравнение Шредингера. Квантовые числа, радиальное и угловое распределение электронной плотности. Атомные орбитали (s -, p -, d - и f -АО), их энергии и граничные поверхности. Распределение электронов по АО. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Атомные термы, правило Хунда.
2. Современная формулировка периодического закона, закон Мозли, структура периодической системы. Коротко- и длиннопериодный варианты периодической таблицы. Периоды и группы. Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности.
3. Понятие о природе химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химической связи.
4. Основные положения метода валентных связей (МВС). Гибридизация орбиталей. Направленность, насыщаемость и поляризуемость ковалентной связи. Влияние неподеленных электронных пар на строение молекул, модель Гиллеспи.
5. Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Двухцентровые двухэлектронные молекулярные орбитали. Энергетические диаграммы МО гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул. Энергия ионизации, магнитные и оптические свойства молекул.
6. Ионная связь. Ионная модель строения кристаллов, образование ионных кристаллов как результат ненаправленности и ненасыщаемости ион-ионных взаимодействий. Ионный радиус. Основные типы кристаллических структур, энергия ионной решетки.
7. Межмолекулярное взаимодействие – ориентационное, индукционное и дисперсионное. Водородная связь, ее природа.
8. Введение в зонную теорию. Образование зон – валентной и проводимости из атомных и молекулярных орбиталей, запрещенная зона. Металлы и диэлектрики.
9. Основные понятия координационной теории. Типы комплексных соединений по классификации лигандов, заряду координационной сферы, числу центральных атомов. Номенклатура комплексных соединений. Изомерия комплексных соединений.
10. Образование координационных соединений в рамках ионной модели и представлений Льюиса. Теория мягких и жестких кислот и оснований Пирсона. Устойчивость комплексов в растворах и основные факторы, ее определяющие. Лабильность и инертность. Энтропийный вклад в энергетическую устойчивость комплексов, сольватный эффект, хелатный эффект, правила циклов Л.А.Чугаева.
11. Природа химической связи в комплексных соединениях. Основные положения теории кристаллического поля (ТКП). Расщепление d -орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом поле. Энергия расщепления, энергия спаривания и энергия стабилизации кристаллическим полем. Спектрохимический ряд лигандов. Понятие о теории Яна—Теллера.

12. Энергетическая диаграмма МО комплексных соединений. Использование ТКП и ММО для объяснения оптических и магнитных свойств комплексных соединений. Диаграммы Танабэ—Сугано для многоэлектронных систем.
13. Механизмы реакций комплексных соединений. Реакции замещения, отщепления и присоединения лиганда, окислительно-восстановительные реакции. Взаимное влияние лигандов в координационной сфере. *Транс*-влияние И.И. Черняева, *цис*-эффект А.А. Гринберга. Внутрисферные реакции лигандов. Применение комплексных соединений в химической технологии, катализе, медицине и экологии.
14. Основные понятия и задачи химической термодинамики как науки о превращениях энергии при протекании химических реакций. Термодинамическая система, параметры и функции состояния системы. Первый закон термодинамики. Теплота и энтальпия образования. Закон Гесса. Энергии химических связей. Теплоемкость, уравнение Кирхгофа.
15. Обратимые и необратимые процессы. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее физический смысл, уравнение Больцмана. Стандартная энтропия. Зависимость энтропии от параметров состояния. Энергия Гиббса. Направление химических процессов, критерии самопроизвольного протекания реакций в изолированных и открытых системах. Химический потенциал. Условие химического равновесия, константа равновесия. Изотерма химической реакции. Фазовые равновесия, число степеней свободы, правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы одно- и двухкомпонентных систем.
16. Скорость химической реакции, ее зависимости от природы и концентрации реагентов, температуры. Порядок реакции. Константы скорости и ее зависимость от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и понятие об активированном комплексе. Обратимые реакции. Закон действующих масс. Влияние катализатора на скорость реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Понятие о цепных и колебательных реакциях.
17. Современные представления о природе растворов. Особенности жидких растворов. Порядок в жидкостях, структура воды и водных растворов. Специфика реакций в водных и неводных растворах. Теория электролитической диссоциации. Ионное произведение воды и его зависимость от температуры. Водородный показатель рН, шкала рН. Кислоты и основания. Протолитическая теория Бренстеда—Лоури. Сопряженные кислоты и основания. Гидролиз. Современные взгляды на природу кислот и оснований.
18. Сильные и слабые электролиты. Зависимость степени электролитической диссоциации от концентрации, температуры, природы растворителя, посторонних электролитов. Закон разбавления Оствальда. Основные понятия теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Произведение растворимости. Динамическое равновесие в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов и факторы, его смещающие. Электрохимические свойства растворов. Сопряженные окислительно-восстановительные пары. Электродный потенциал. Окислительно-восстановительные реакции и их направление. Уравнение Нернста. Диаграммы Латимера и Фроста. Электролиз.
19. Положение *s*-элементов в Периодической системе, особенности электронной конфигурации. Характерные степени окисления. Водород. Особое положение водорода в Периодической системе. Изотопы водорода. Физико-химические свойства водорода. Гидриды и их классификация. Окислительно-

восстановительные свойства водорода. Пероксид водорода, его получение, строение и окислительно-восстановительные свойства.

20. *Элементы группы IA.* Общая характеристика группы. Нерастворимые соли. Особенности химии лития. Применение щелочных металлов и их соединений.
21. *Элементы группы IIА.* Общая характеристика группы. Особенности комплексообразования *s*-металлов. Особенности химии бериллия, магния и радия. Сходство химии бериллия и лития. Применение бериллия, щелочно-земельных металлов и их соединений.
22. Положение *p*-элементов в Периодической системе. Особенности электронной конфигурации. Характерные степени окисления. Металлы, неметаллы, металлоиды среди *p*-элементов. Закономерности в изменении свойств во 2 и 3 периодах.
23. *Элементы группы IIIА.* Общая характеристика группы. Особенности химии бора. Бороводороды, комплексные гидробораты, кластерные соединения бора, боразол, нитрид бора: особенности их строения и свойств. Оксид алюминия. Алюминаты и гидроксоалюминаты. Галогениды алюминия. Комплексные соединения алюминия. Сплавы алюминия. Алюмотермия. Амфотерность оксидов галлия, индия и таллия. Особенности химии Тl(I).
24. *Элементы группы IVА.* Общая характеристика группы. Особенности химии аллотропных модификаций углерода. Фуллерены и их производные. Карбиды металлов. Сероуглерод. Фреоны и их применение. Оксиды углерода. Карбонилы. Карбонаты. Оксиды кремния, германия, олова и свинца. Комплексные соединения олова и свинца. Применение простых веществ и соединений элементов группы IVА. Понятие о полупроводниках. Свинцовый аккумулятор.
25. *Элементы группы VA.* Общая характеристика группы. Закономерности образования и прочность простых и кратных связей в группе. Особенности химии азота. Гидриды элементов группы VA: получение, строение молекул, свойства. Соли аммония. Жидкий аммиак как растворитель. Гидразин, гидроксилламин, азотистоводородная кислота. Галогениды элементов группы VA, получение и гидролиз. Кислородные соединения азота. Особенности химии NO и NO₂. Азотная, азотистая кислоты и их соли. Кислородные соединения фосфора: оксиды, кислоты и их соли. Сравнение свойств кислот фосфора в разных степенях окисления. Сравнение силы кислот в группе.
26. *Элементы группы VIA.* Общая характеристика группы. Особенности химии кислорода. Строение молекулы кислорода, объяснение ее парамагнетизма. Классификация оксидов. Простые и сложные оксиды, нестехиометрия оксидов. Гидроксиды и кислоты. Пероксиды, супероксиды. Сероводород и сульфиды. Полисульфиды. Сульфаны. Оксиды серы, кислоты и их соли. Кислородные соединения селена и теллура. Сравнение силы, устойчивости и окислительно-восстановительных свойств кислородных кислот в группе.
27. *Элементы группы VIIА.* Общая характеристика группы. Окислительные свойства галогенов. Взаимодействие галогенов с водой. Кислородные соединения галогенов. Особенности оксидов хлора. Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли. Сопоставление силы, устойчивости и окислительно-восстановительных свойств кислородных кислот галогенов. Применение галогенов и их соединений.
28. *Элементы группы VIIIA.* Общая характеристика группы. Соединения благородных газов и природа химической связи в них. Гидраты благородных газов. Фториды и кислородные соединения благородных газов. Применение благородных газов.

29. Положение *d*-элементов в Периодической системе. Электронное строение и основные степени окисления. Способность *d*-элементов к комплексообразованию. Закономерности изменения свойств *d*-металлов в 4, 5 и 6 периодах.
30. *Элементы группы IIIБ*. Общая характеристика группы. Оксиды, гидроксиды и фториды металлов IIIБ группы – получение и свойства. Комплексные соединения.
31. *Элементы группы IVБ*. Общая характеристика группы. Оксиды и гидроксиды титана и циркония. Титанаты и цирконаты. Соли титанила и цирконила. Галогениды. Способность к комплексообразованию. Влияние лантаноидного сжатия на свойства гафния.
32. *Элементы группы VБ*. Общая характеристика группы. Оксиды и галогениды. Ванадаты, ниобаты и танталаты. Способность к комплексообразованию и образованию кластеров. Закономерности в стабильности различных степеней окисления. Сопоставление свойств соединений ванадия(V) и фосфора (V).
33. *Элементы группы VIБ*. Общая характеристика группы. Оксиды, галогениды и сульфиды. Сравнение свойств хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот и их солей. Особенности комплексообразования. Кластеры. Бронзы. Поликислоты и их соли. Пероксиды. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома, закономерности в стабильности различных степеней окисления.
34. *Элементы группы VIIБ*. Общая характеристика группы. Кислородные соединения марганца, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Стабильность соединений марганца в различных степенях окисления. Особенности химии технеция и рения.
35. *Элементы группы VIIIБ*. Общая характеристика группы. Семейство железа: получение и физико-химические свойства железа, кобальта и никеля. Оксиды и гидроксиды, галогениды и сульфиды. Соединения железа, кобальта и никеля в высших степенях окисления. Комплексные соединения, особенности комплексов с d^6 -конфигурацией центрального атома. Платиновые металлы: основные классы комплексных соединений платиновых металлов. Оксиды и галогениды платиновых соединений. Применение платиновых металлов.
36. *Элементы группы IB*. Общая характеристика группы. Оксиды, гидроксиды и галогениды. Изменение в устойчивости степеней окисления элементов в группе. Комплексные соединения.
37. *Элементы группы IIB*. Общая характеристика группы. Особенности подгруппы цинка в качестве промежуточной между переходными и непереходными металлами. Оксиды, гидроксиды, галогениды и сульфиды. Способность к комплексообразованию и основные типы комплексов цинка, кадмия и ртути.
38. Общая характеристика *f*-элементов. Особенности строения электронных оболочек атомов. Лантаноидное и актиноидное сжатие. Внутренняя периодичность в семействах лантаноидов и актиноидов.
39. *Семейство лантаноидов*. Степени окисления элементов и закономерности их изменения в ряду. Основные классы химических соединений – получение и свойства. Комплексные соединения лантаноидов. Сопоставление *d*- и *f*-элементов III группы.
40. *Семейство актиноидов*. Методы получения и физико-химические свойства актиноидов. Степени окисления актиноидов и закономерности их изменения в ряду. Комплексные соединения актиноидов. Особенности химии тория и урана.
41. Дифракционные методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, нейтронография, электронография.

42. Спектральные методы исследования: электронные спектры в видимой и УФ-области. Колебательная спектроскопия – ИК- и комбинационного рассеяния. Спектроскопия ЭПР, ЯМР.
43. Исследования электропроводности и магнитной восприимчивости. Исследования дипольных моментов.
44. Оптическая и электронная микроскопия. Локальный рентгено-спектральный анализ. Термогравиметрия и масс-спектрометрия.

2. Учебно-методическое обеспечение и информационное обеспечение программы кандидатского экзамена по специальности

02.00.01 – Неорганическая химия

Основная литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С.Ахметов. - М.: Высш. шк., 2008. – 743 с.
2. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия элементов. Химия элементов: Учебник в 2-х томах / Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 537 с., 670 с.
3. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х.Карапетьянц, С.И. Дракин. - М.: Химия, 2000. – 592 с.
4. Коттон Ф. Основы неорганической химии / Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. - М.: Мир, 1979. – 678 с.
5. Суворов А.В. Общая химия / А.В.Суворов, А.Б.Никольский. - М.: Мир, 1997. – 624 с.
6. Неорганическая химия: в 3-х томах / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии / М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 240 с.
7. Неорганическая химия: в 3-х томах / Под ред. Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов / А.А.Дроздов, В.П.Золманов, Г.Н.Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 368 с.

Дополнительная литература

1. Гиллеспи Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул / Р.Гиллеспи, И.Харгиттай. - М.: Мир, 1992.- 296 с.
2. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии / Д.Джонсон. - М.: Мир, 1985.-326 с.
3. Драго А. Физические методы в химии. Т. 1, 2 / А.Драго. - М.: Мир, 1981.- 424 с., 456 с.
4. Карапетьянц М.Х. Строение вещества / М.Х.Карапетьянц, С.И.Дракин. - М.: Высш. шк., 1978.-303 с.
5. Костромина Н.А. Химия координационных соединений / Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А.Скорик. - М.: Высш. шк., 1990.-432 с.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н.Кукушкин. - М.: Высш. шк., 1985.- 455 с.

7. Некрасов Б.В. Основы общей химии: в 2-х томах / Б.В.Некрасов. – СПб.: Изд-во «Лань», 2003. – 656 с., 688 с.
8. Скопенко В.В. Координационная химия / В.В.Скопенко, А.Ю.Цивадзе, Л.И.Савранский, А.Д.Грановский. – М.: Академкнига, 2007. – 487 с.
9. Артемова Э.К. Основы общей и биорганической химии / Э.К.Артемова, Е.В.Дмитриев. – М.: КНОРУС, 2011. – 248 с.
10. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений / Ю.М.Киселев, Н.А.Добрынина. – М.: Издательский центр«Академия», 2007. – 352 с.
11. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность / Дж.Хьюи. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
12. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах / Н.Я.Турова. – М.: Высш.химич.шк., 1997. - 140 с.

Интернет ресурсы:

www.ksu.ru/f7/bin_files/Neorgan_Chimiya.doc

Программа одобрена на заседании Учебно-методической комиссии Химического института им. А.М.Бутлерова КФУ от 26.10. 2011 года, протокол № 3.

СОГЛАСОВАНО

Директор Химического
института им. А.М. Бутлерова

(подпись)

В.И. Галкин

Зав. отд. аспирантуры и докторантуры

(подпись)

Е.М.Нуриева