

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное учреждение

Институт химии твердого тела Уральского отделения

Российской академии наук

**ПРОГРАММА-МИНИМУМ**

кандидатского экзамена по специальности

1.4.1 «Неорганическая химия»

по химическим и физико-математическим наукам

Программа-минимум

содержит 12 стр.

2022 г.

Екатеринбург

## **Введение**

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы неорганической химии, ее теоретические основы (строение вещества, термодинамика и кинетика), химию элементов, свойства и методы синтеза основных классов неорганических соединений, а также методы их исследования.

### **1. Фундаментальные основы неорганической химии**

#### 1.1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМА

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. 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.

Границы Периодической Системы. Перспективы открытия новых элементов.

Периодичности в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений - оксидов, гидроксидов, гидридов, галогенидов, сульфидов, карбидов, нитридов и боридов.

#### 1.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Понятие о природе химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химической связи.

Основные положения метода валентных связей (МВС). Гибридизация орбиталей. Направленность, насыщаемость и поляризуемость ковалентной связи. Влияние неподеленных электронных пар на строение молекул, модель Гиллеспи.

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. Многоцентровые МО, гипервалентные и электронодефицитные молекулы. Принцип изолобального соответствия. Корреляционные диаграммы.

Ионная связь. Ионная модель строения кристаллов, образование ионных кристаллов как результат ненаправленности и ненасыщаемости ион-ионных взаимодействий. Ионный радиус. Основные типы кристаллических структур, константа Маделунга, энергия ионной решетки.

Межмолекулярное взаимодействие – ориентационное, индукционное и дисперсионное. Водородная связь, ее природа.

Введение в зонную теорию. Образование зон – валентной и проводимости из атомных и молекулярных орбиталей, запрещенная зона. Металлы и диэлектрики. Границы применимости зонной теории.

### 1.3. КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ

Основные понятия координационной теории. Типы комплексных соединений по классификации лигандов, заряду координационной сферы, числу центральных атомов. Номенклатура комплексных соединений. Изомерия комплексных соединений.

Образование координационных соединений в рамках ионной модели и представлений Льюиса. Теория мягких и жестких кислот и оснований Пирсона, уравнение Драго-Вейланда. Устойчивость комплексов в растворах и основные факторы, ее определяющие. Константы устойчивости комплексов. Лабильность и инертность. Энтропийный вклад в энергетическую устойчивость комплексов, сольватный эффект, хелатный эффект, правила циклов Л.А.Чугаева.

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, тетрагональное искажение октаэдрических комплексов.

Энергетическая диаграмма МО комплексных соединений. Построение групповых орбиталей и их взаимодействие с орбиталями центрального атома,  $\sigma$ - и  $\pi$ -донорные и акцепторные лиганды. Использование ТКП и ММО для объяснения оптических и магнитных свойств комплексных соединений. Диаграммы Танабэ-Сугано для многоэлектронных систем.

Карбонилы, металлокарбены, металлоцены, фуллериды. Комплексы с макроциклическими лигандами. Полиядерные комплексы. Изо- и гетерополисоединения. Кластеры на основе переходных и непереходных элементов. Кратные связи металл-металл, понятие о  $\delta$ -связи.

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.

#### 1.4. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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. Внутренняя энергия и ее изменение при химических и фазовых превращениях. Энтальпия. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Теплота и энтальпия образования. Закон Гесса. Энергии химических связей. Теплоемкость, уравнение Кирхгофа.

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.

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.

### 1.5. РАСТВОРЫ И ЭЛЕКТРОЛИТЫ

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.

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.

Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов. Изотонический коэффициент. Закон Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия, осмос.

### 1.6. ОСНОВЫ И МЕТОДЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

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. Твердофазный синтез и его особенности; использование механохимической активации. Химические транспортные реакции для синтеза и очистки веществ. Фотохимические и электрохимические методы синтеза. Применение вакуума и высоких давлений в синтезе. Основные методы разделения и очистки веществ. Методы выращивания монокристаллов и их классификация.

## **2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

## 2.1. ХИМИЯ s -ЭЛЕМЕНТОВ

Положение s-элементов в Периодической системе, особенности электронной конфигурации. Характерные степени окисления.

Водород. Особое положение водорода в Периодической системе. Изотопы водорода. Орто- и пара- водород. Методы получения водорода. Физико-химические свойства водорода. Гидриды и их классификация. Окислительно-восстановительные свойства водорода. Вода – строение молекулы и структура жидкого состояния. Структура льда, клатраты. Пероксид водорода, его получение, строение и окислительно-восстановительные свойства.

Элементы группы IA. Общая характеристика группы.\* Основные классы химических соединений – получение и свойства. Нерастворимые соли. Особенности химии лития. Применение щелочных металлов и их соединений.

Элементы группы IIA. Общая характеристика группы.\* Основные классы химических соединений – получение и свойства. Особенности комплексообразования s-металлов. Особенности химии бериллия, магния и радия. Сходство химии бериллия и лития. Применение бериллия щелочноземельных металлов и их соединений.

## 2.2. ХИМИЯ p -ЭЛЕМЕНТОВ

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.

Элементы группы IIIA. 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 Tl(I). Применение бора, алюминия, галлия, индия и таллия и их соединений.

Элементы группы IVA. Общая характеристика группы.\* Особенности химии аллотропных модификаций углерода. Фуллерены и их производные. Нанотрубки. Карбиды металлов. Синильная кислота, цианиды, дициан. Роданостоводородная кислота и роданиды. Сероуглерод. Фреоны и их применение. Оксиды углерода. Карбонилы. Карбонаты.

Оксиды кремния, германия, олова и свинца. Кварц и его полиморфные модификации. Кремниевая кислота и силикаты. Галогениды. Кремнефтористоводородная кислота. Карбид кремния. Комплексные соединения олова и свинца. Применение простых веществ и соединений элементов группы *IVA*. Понятие о полупроводниках. Свинцовый аккумулятор.

Элементы группы VA. Общая характеристика группы.\* Закономерности образования и прочность простых и кратных связей в группе. Особенности химии азота. Проблема связывания молекулярного азота. Особенности аллотропных модификаций фосфора.

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  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Азотная, азотистая кислоты и их соли: получение, свойства и окислительно-восстановительная способность. Диаграмма Фроста для соединений азота.

Кислородные соединения фосфора: оксиды, кислоты и их соли. Сравнение свойств кислот фосфора в разных степенях окисления. Конденсированные фосфорные кислоты и полифосфаты. Оксиды мышьяка, сурьмы и висмута, кислородосодержащие кислоты мышьяка и сурьмы и их соли. Сравнение силы кислот в группе. Сульфиды и тиосоли.

Применение простых веществ и соединений элементов *VA* группы. Удобрения.

Элементы группы VIA. Общая характеристика группы.\* Особенности химии кислорода. Строение молекулы кислорода, объяснение ее парамагнетизма. Озон и озониды. Аллотропные модификации серы и их строение.

Классификация оксидов. Простые и сложные оксиды, нестехиометрия оксидов. Гидроксиды и кислоты. Пероксиды, супероксиды.

Сероводород и сульфиды. Полисульфиды. Сульфаны. Оксиды серы, кислоты и их соли. Политионовые кислоты и политионаты. Кислородные соединения селена и теллура. Сравнение силы, устойчивости и окислительно-восстановительных свойств кислородных кислот в группе.

Галогениды серы, селена и теллура.

Применение простых веществ и соединений элементов *VIA* группы.

Элементы группы VIIA. Общая характеристика группы.\* Особенности химии фтора и астата. Окислительные свойства галогенов. Взаимодействие галогенов с водой.

Галогеноводороды. Получение, свойства. Закономерность изменения свойств галогеноводородных кислот в группе. Классификация галогенидов. Межгалогенные соединения: строение и свойства.

Кислородные соединения галогенов. Особенности оксидов хлора. Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли. Сопоставление силы, устойчивости и окислительно-восстановительных свойств кислот кислородных кислот галогенов, диаграмма Фроста для галогенов.

Применение галогенов и их соединений.

Элементы группы VIIA. Общая характеристика группы.\* Соединения благородных газов и природа химической связи в них. Гидраты благородных газов. Фториды и кислородные соединения благородных газов. Применение благородных газов.

### 2.3. ХИМИЯ d -ЭЛЕМЕНТОВ

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. Природа d-сжатия и ее следствия.

Элементы группы IIIB. Общая характеристика группы.\* Оксиды, гидроксиды и фториды металлов IIIB группы – получение и свойства. Комплексные соединения. Сопоставление химии элементов IIIA и IIIB групп. Применение металлов и их соединений.

Элементы группы IVB. Общая характеристика группы.\* Оксиды и гидроксиды титана и циркония. Титанаты и цирконаты. Соли титанила и цирконила. Галогениды. Способность к комплексообразованию. Закономерности в стабильности различных степеней окисления. Влияние лантаноидного сжатия на свойства гафния. Сопоставление металлов IVA и IVB групп. Применение титана и циркония и их соединений.

Элементы группы VB. Общая характеристика группы.\* Оксиды и галогениды. Ванадаты, ниобаты и танталаты. Способность к комплексообразованию и образованию кластеров. Закономерности в стабильности различных степеней окисления. Диаграмма Фроста для соединений ванадия. Сопоставление свойств соединений ванадия(V) и фосфора (V). Применение ванадия, ниобия и тантала и их соединений.

Элементы группы VIB. 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. Сопоставление химии элементов *VIА* и *VIВ* групп. Применение хрома, молибдена и вольфрама и их соединений.

Элементы группы VIIВ. Общая характеристика группы.\* Кислородные соединения марганца, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, диаграмма Фроста для соединений марганца. Стабильность соединений марганца в различных степенях окисления. Особенности химии технеция и рения. Рениевая кислота и перренаты. Сопоставление химии элементов *VIIА* и *VIIВ* групп. Применение марганца и рения.

Элементы группы VIIIВ. Общая характеристика группы\* Обоснование разделения элементов на семейства железа и платиновые металлы.

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. Коррозия железа и борьба с ней. Применение железа, кобальта и никеля.

Платиновые металлы: Основные классы комплексных соединений платиновых металлов. Оксиды и галогениды платиновых соединений. Применение платиновых металлов.

Элементы группы IB. Общая характеристика группы.\* Оксиды, гидроксиды и галогениды. Изменение в устойчивости степеней окисления элементов в группе. Комплексные соединения. Сопоставление элементов *IA* и *IB* групп. Применение меди, серебра и золота.

Элементы группы IIB. Общая характеристика группы.\* Особенности подгруппы цинка в качестве промежуточной между переходными и непереходными металлами. Оксиды, гидроксиды, галогениды и сульфиды. Амальгамы. Особенности соединений ртути в степени окисления +1. Способность к комплексообразованию и основные типы комплексов цинка, кадмия и ртути. Сопоставление с элементов *IIА* и *IIВ* групп. Применение цинка, кадмия и ртути.

## 2.4. ХИМИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ

Общая характеристика f-элементов.\* Особенности строения электронных оболочек атомов. Лантанидное и актиноидное сжатие. Сходство и различие лантаноидов и актиноидов. Внутренняя периодичность в семействах лантаноидов и актиноидов.

Семейство лантаноидов. Методы получения, разделения и физико-химические свойства металлов. Степени окисления элементов и закономерности их изменения в ряду. Основные классы химических соединений - получение и свойства. Комплексные соединения лантанидов. Особенности химии церия и европия. Сопоставление d- и f- элементов 3 группы. Применение лантаноидов.

Семейство актиноидов. Обоснование актиноидной теории. Методы получения и физико-химические свойства актиноидов. Особенности разделения актиноидов. Степени окисления актиноидов и закономерности их изменения в ряду. Основные классы химических соединений актиноидов – получение и свойства. Комплексные соединения актиноидов. Особенности химии тория и урана. Сопоставление актиноидов с d- элементами 6-го периода. Применение актиноидов и их соединений. Перспективы синтеза трансактиноидов.

\* Примечание. Общая характеристика группы включает в себя:

- 1) Положение группы в Периодической системе.
- 2) Электронная конфигурация атомов.
- 3) Изменение в группе основных атомных характеристик: размеров атомов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности.
- 4) Формы существования простых веществ, нахождение в природе, получение простых веществ из природных источников.
- 5) Изменение в группе основных физических и химических свойств простых веществ, основные характерные степени окисления.

## 12. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Дифракционные методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, нейтронография, электронография.

Спектральные методы исследования: электронные спектры в видимой и УФ-области. Колебательная спектроскопия – ИК и комбинационного рассеяния. Спектроскопия ЭПР, ЯМР, ЯКР и  $\gamma$  – резонансные. EXAFS-спектроскопия. Спектроскопия циркулярного дихроизма.

Исследования электропроводности и магнитной восприимчивости. Исследования дипольных моментов. Импеданс-спектроскопия.

Оптическая и электронная микроскопия. Локальный рентгено-спектральный анализ.

Термогравиметрия и масс-спектрометрия.

Исследование поверхности методами рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии, оже-спектроскопии и т.п.

### **Рекомендуемая основная литература**

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 3е изд. М.: Высш. шк. 1998.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.:Химия. 2001.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир. 1969. т. 1–3.
4. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. М.: Мир. 1997.
5. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001. т. 1, 2.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия. 1987.

### **Дополнительная литература**

1. Гиллеспи Р, Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992.
2. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М.:Мир. 1985.
3. Драго А. Физические методы в химии. М.: Мир. 1981. т. 1, 2.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высш. шк. 1978.
5. Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А.Скорик. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк. 1990.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк. 2001.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. 1972, 1973. т. 1, 2.
8. Пиментел Дж., Кунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра. М.:Мир. 1992.
9. Полторацк О.И., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд. Моск. ун-та. 1984.
10. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: Изд. Моск. ун-та. 1991, 1994. т.1, .2.
11. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: ВХК РАН. 1999.
12. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк. 2001.
13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. т. 1–3
14. Фримантл М. Химия в действии. М.: Мир. 1991. т. 1, 2.