

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке
РХТУ им. Д.И. Менделеева



[Handwritten signature]
А.А. Щербина
«18» декабря 2022 г.

**ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА
ПО НАУЧНОЙ СПЕЦИАЛЬНОСТИ**

1.4.1. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Москва 2022 г

Программа составлена Свириденковой Н.В., к.х.н., заведующим кафедрой общей и неорганической химии.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

1. Фундаментальные основы неорганической химии.

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.

Химическая связь и строение молекул. Основные типы химической связи. Основные положения метода валентных связей (МВС). Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Ионная связь. Межмолекулярное взаимодействие. Введение в зонную теорию.

Координационные соединения. Основные понятия координационной теории. Изомерия комплексных соединений. Основные положения теории кристаллического поля (ТКП). Энергетическая диаграмма МО комплексных соединений. Карбонилы, металлокарбены, металлоцены, фуллериды. Комплексы с макроциклическими лигандами. Полиядерные комплексы. Изо- и гетерополисоединения. Кластеры на основе переходных и непереходных элементов.

Общие закономерности протекания химических реакций. Основные понятия и задачи химической термодинамики как науки о превращениях энергии при протекании химических реакций. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и ее изменение при химических и фазовых превращениях. Энтальпия. Обратимые и необратимые процессы. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее физический смысл.

2. 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.

Ассоциированные и не ассоциированные 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.

3. 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.

4. Химия s- и p-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 1. Общая характеристика группы. Основные классы химических соединений – получение и свойства. Нерастворимые соли. Особенности химии лития. Применение щелочных металлов и их соединений.

Элементы группы 2. 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, магнезия, щелочно-земельных металлов и их соединений.

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 13. Общая характеристика группы. Особенности химии бора. Бороводороды, комплексные гидробораты, кластерные соединения бора, боразол, нитрид бора: особенности их строения и свойств. Оксид алюминия. Аллюминаты и гидроксоаллюминаты. 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 14. 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 14. Понятие о полупроводниках. Свинцовый аккумулятор.

Элементы группы 15. 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 15: получение, строение молекул, свойства. Соли аммония. Жидкий аммиак как растворитель. Гидразин, гидросиламин, азотистоводородная кислота. Галогениды элементов 15 группы, получение и гидролиз. Кислородные соединения азота. Особенности химии NO и NO₂. 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, кислородсодержащие кислоты мышьяка и сурьмы и их соли. Сравнение силы кислот в группе. Сульфиды и тиосоли. Применение простых веществ и соединений элементов 15 группы. Удобрения.

Элементы группы 16. 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 16 группы.

Элементы группы 17. 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 кислородных кислот галогенов, диаграмма Фроста для галогенов. Применение галогенов и их соединений.

Элементы группы 18. Общая характеристика группы. Соединения благородных газов и природа химической связи в них. Гидраты благородных газов. Фториды и кислородные соединения благородных газов. Применение благородных газов.

5. 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 3. Общая характеристика группы. Оксиды, гидроксиды и фториды металлов 3 группы – получение и свойства. Комплексные соединения. Сопоставление химии элементов 13 и 3 групп. Применение металлов и их соединений.

Элементы группы 4. 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 14 и 4 групп. Применение титана и циркония и их соединений.

Элементы группы 5. 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 6. 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 16 и 6 групп. Применение хрома, молибдена и вольфрама и их соединений.

Элементы группы 7. 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 17 и 7 групп. Применение марганца и рения.

Элементы групп 8-10. Общая характеристика группы. Обоснование разделения элементов на семейства железа и платиновые металлы.

Семейство железа: получение и физикохимические 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 11. Общая характеристика группы. Оксиды, гидроксиды и галогениды. Изменение в устойчивости степеней окисления элементов в группе. Комплексные соединения. Сопоставление элементов 1 и 11 групп. Применение меди, серебра и золота.

Элементы группы 12. 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 элементов 2 и 12 групп. Применение цинка, кадмия и ртути.

6. 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 лантаноидов. Особенности химии церия и европия. Сопоставление *d*- и *f*-элементов III 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.

7. 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 γ -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 и т.п.

Вопросы для кандидатского экзамена по научной специальности

1.4.1. Неорганическая химия

1. Фундаментальные основы неорганической химии: химическая связь и строение молекул. Основные типы химической связи. Основные положения метода валентных связей. (МВС). Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО).

2. Периодический закон Д.И. Менделеева и строение атома. Основные представления о строении атома. Квантовые числа и распределение электронной плотности. Атомные орбитали и граничные поверхности.

3. Координационные соединения. Основные понятия координационной теории. Основные положения теории (ТКП) кристаллического поля.

4. Основные понятия и задачи химической термодинамики. Энтальпия и ее изменение в химических процессах. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия и ее физический смысл.

5. Теория электролитической диссоциации. Ионное произведение воды и его зависимость от температуры. Водородный показатель рН, шкала рН.

6. Электрохимические свойства растворов. Окислительно-восстановительные реакции и их направление. Диаграммы Латимера и Фроста.

7. Общие свойства элементов 13 группы. Особенности химии бора, кластерные соединения бора.

8. Основы химии р-элементов. Закономерности в изменении свойств во 2 и 3 периодах.

9. Общие свойства элементов 16 группы. Особенности химии кислорода. Особенности химических свойств соединений серы, селена и теллура.

10. Общие свойства элементов 17 группы. Особенности химии фтора и астата.

11. Общие свойства элементов 18 группы. Соединения благородных газов и природа химической связи в них.

12. Общая характеристика группы 5. Способность к комплексообразованию и образованию кластеров.

13. Общая характеристика элементов 14 группы. Способность к комплексообразованию. Закономерности в стабильности различных степеней окисления.

14. Общая характеристика элементов 15 группы. Особенности химии азота и фосфора. Свойства мышьяка, сурьмы и висмута.

15. Элементы группы 7. Особенности химии технеция и рения.

16. Общая характеристика подгруппы железа.

17. Общая характеристика платиновых металлов.

18. Общая характеристика подгруппы цинка.

19. Общая характеристика f -элементов. Особенности строения электронных оболочек атомов.
20. Комплексные соединения лантаноидов. Особенности химии церия и европия. Сопоставление d - и f -элементов.

Рекомендуемая 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.
5. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. М.: "Академия", 2007. - 352 с.
6. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2001.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.:Химия. 1-3 тт.
8. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов: В 2 кн. - М.: Химия, 2001.
- 10.Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М., 2003.