

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»



ПРИЗНАЮ

директор по учебной работе
и проректор по учебной работе
и проректор по учебной работе

М.В. Румянцев

ПРОГРАММА
вступительного испытания для поступающих в аспирантуру
по направлению 04.06.01 Химические науки
программа (профиль) 02.00.01 Неорганическая химия
в 2018/19 учебном году

Красноярск 2017

Материя и движение, вещество и поле. Химия - наука о веществах и их превращениях. Материя - энергия - информация. Химия как раздел естествознания, ее место среди других наук. Основные понятия и законы химии (стехиометрические законы - сохранения массы, кратных отношений, постоянства состава, эквивалентов, Авогадро, простых объемных отношений; моль, эквивалент, молярная масса эквивалента). Химические системы и параметры их состояния (T , P , V , концентрация).

1. Фундаментальные основы неорганической химии.

1.1. Энергетика химических процессов.

Энергия, закон сохранения и превращения энергии. Первый закон термодинамики. Теплота и работа. Тепловой эффект химической реакции. Функции состояния системы. Внутренняя энергия, энтальпия. Размерность и стандартные значения энтальпии. Закон Гесса и его приложения - расчет тепловых эффектов химических реакций по теплотам образования и сгорания веществ, составление и использование термохимических циклов. Энтальпия атомизации. Расчет энергии связи в молекулах и энергии кристаллической решетки в ионных кристаллах.

Необратимые и обратимые процессы. Энтропия, определение, размерность и статистическое толкование энтропии. Стандартные энтропии веществ. Расчет и приближенная оценка изменений энтропии в химических реакциях. Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), энтальпийный и энтропийный факторы процесса. Оценка возможности протекания химических реакций в стандартных условиях с использованием стандартных изменений энергии Гиббса или энтальпии и энтропии образования веществ. Оценка возможности протекания процесса в нестандартных условиях по изменению изобарно-изотермического потенциала в стандартных условиях. Понятие о химическом потенциале.

1.2. Химическая кинетика и химическое равновесие

Гомогенные и гетерогенные системы, скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций. Влияние концентрации на скорость химических реакций. Порядок и молекулярность реакции. Влияние температуры на скорость химических реакций, правило Вант-Гоффа. Понятия об "активных молекулах" и энергии активации. Уравнение Аррениуса для константы скорости химической реакции. Влияние стерического фактора на скорость реакции, энтропия активации. Основные типы химических реакций: параллельные, последовательные, сопряженные, цепные. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции, основные стадии цепных реакций. Каталитические реакции, элементы теории катализа. Гомогенный и гетерогенный катализ.

Химическое равновесие, равновесные концентрации. Константа химического равновесия, ее связь с изменением изобарно-изотермического потенциала. Смещение химического равновесия, принцип Ле-Шателье. Влияние на

смещение химических равновесий изменений условий: концентрации реагентов, температуры, давления, добавок веществ, не участвующих в рассматриваемом процессе.

Фазовые превращения. Правило фаз Гиббса. (на примере однокомпонентной системы).

1.3. Растворы.

Дисперсные системы, их классификация по размерам частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Грубодисперсные системы, коллоидные растворы. Истинные растворы (газообразные, жидкие и твердые). Способы выражения концентрации растворов (массовая доля, молярная, нормальная и моляльная концентрации, мольная доля). Методы определения концентрации растворов.

Процессы, протекающие при образовании растворов, и сопровождающие их явления. Сольватация (гидратация) ионов. Понятия о контактных, сольватноразделенных ионных парах и свободных сольватированных ионах. Растворимость, влияние различных факторов на растворимость веществ (природы растворителя и растворенного вещества, температуры, давления, посторонних веществ). Кристаллогидраты. Диаграмма состояния воды. Сверхкритическое состояние воды.

Свойства растворов неэлектролитов: понижение давления насыщенного пара над раствором, понижение температуры плавления и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем. Осмос и осмотическое давление. Определение молекулярной массы хорошо растворимого нелетучего вещества.

Теория электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Истинные электролиты и ионогены. Ионные пары. Константы ионизации ($K_{\text{ион}}$), константы диссоциации ($K_{\text{д}}$). Влияние природы растворителя и электролита на равновесия "ионоген - ионные пары - сольватированные ионы". Соотношения между экспериментальными (справочные данные) константами диссоциации ($K_{\text{экс}}$) и $K_{\text{ион}}$, $K_{\text{д}}$. Понятие о pK . Степень диссоциации. Коллигативные свойства растворов электролитов, изотонический коэффициент и его связь со степенью диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Растворы сильных электролитов, кажущаяся степень диссоциации. Активность и коэффициент активности нейтральной частицы или иона. Ионная сила растворов, расчет коэффициентов активности в водных растворах.

Константа ионизации воды, ионное произведение воды. Современное представление о pH раствора. Расчет pH в растворах электролитов, и его определение с помощью индикаторов и pH -метра. Буферные системы.

Произведение растворимости (ПР) и произведение активностей малорастворимых электролитов. Расчет растворимости веществ из данных по ПР. Влияние одноименных ионов и pH на растворимость малорастворимых веществ. Влияние ионной среды на растворимость веществ.

Гидролиз солей, их классификация по отношению к гидролизу. Константа и степень гидролиза. Диссоциация кислых и основных солей, рН их растворов. Особые случаи гидролиза. Влияние различных факторов на гидролиз солей.

Теории кислот и оснований. Кислоты и основания с точки зрения теории электролитической диссоциации. Протонная теория: определение кислоты и основания, сопряженные пары, протолитическое равновесие. Константа автопротолиза. Электронная теория Льюиса: определение кислот и оснований, реакции нейтрализации. Теория сольвосистем.

1.4. Окислительно-восстановительные процессы. Основы электрохимии.

Степень окисления, окисление и восстановление. Типы окислительно-восстановительных реакций. Важнейшие окислители и восстановители, окислители-восстановители. Методы подбора стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях - электронный и ионно-электронный баланс.

Электрохимия. Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз "металл - раствор соли металла". Электроды: металлические, газовые и окислительно-восстановительные. Уравнение Нернста. Работа гальванического элемента, элемент Даниэля-Якоби и концентрационные элементы. Водородный электрод и стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов, последовательность разрядки ионов на электродах. Типы коррозии металлов. Механизм электрохимической коррозии. Способы борьбы с коррозией, катодная и анодная защита.

1.5. Строение атома.

Строение атомного ядра, понятия о нуклонах, кварках и ядерных силах. Планетарная модель атома Резерфорда. Квантование энергии, уравнение Планка. Волновые свойства микрочастиц, уравнение Де-Бройля. Принцип неопределенности. Волновая функция, орбиталь. Волновое уравнение Шредингера. Квантовые числа, электронные уровни, подуровни и орбитали. Емкость и порядок заполнения электронных подуровней в атоме. Принцип Паули. Правила Гунда и Клечковского. Полярные диаграммы атомных орбиталей.

Периодический закон Д.И. Менделеева, его современная формулировка. Способы изображения периодической системы (с длинными и короткими периодами). Периоды и группы, s-, p-, d-, f-элементы. Краткая характеристика элемента по его электронной конфигурации и положению в периодической системе. Электронные аналоги. Периодичность в изменении химических свойств элементов и их соединений. Изменение по периодам и группам потенциала ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности, атомных и

ионных радиусов.

1.6. Химическая связь, электронная структура молекул.

Химическая связь, ее основные типы: ионная, ковалентная, металлическая, водородная.

Метод валентных связей. Насыщенность химической связи и валентность элементов. Полярность связи. Длина и энергия связи. Гибридизация орбиталей, условия получения устойчивого гибридного состояния. Направленность химической связи. Влияние неподеленной электронной пары центрального атома на валентные углы. Образование молекул с кратными связями (C_2H_4 , C_2H_2). Модель локализованных электронных пар.

Метод молекулярных орбиталей, основные положения МО ЛКАО. Связывающие и разрыхляющие орбитали. Образование, устойчивость и магнитные свойства гомоядерных молекул и молекулярных ионов (O_2^- , O_2^{2-} и т.п.) первого и второго периодов. Порядок связи. Принцип изоэлектронности. Гетероядерные двухатомные молекулы элементов I-II периодов таблицы Д.И.Менделеева. Несвязывающие МО. Особенности связывающих и разрыхляющих МО в гетероядерных молекулах. Образование линейных трехатомных молекул, молекул NH_3 и CH_4 с позиций метода МО. Сравнительная характеристика методов валентных связей и молекулярных орбиталей.

Понятия об электронно-дефицитных и орбитально-дефицитных (гипервалентных) связях.

Межмолекулярное взаимодействие. Основные понятия супрамолекулярной химии (рецептор, субстрат, молекулярное распознавание, комплементарность, супермолекулы, полимолекулярные системы). Клатраты.

1.7. Твердое состояние.

Кристаллы. Основные системы кристаллов. Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ. Химическая связь в кристаллах. Энергия кристаллической решетки. Основные структуры неорганических веществ (островные, цепные, слоистые и координационные). Зонная теория кристаллов. Полупроводники. Твердые растворы. Связь в кристаллических металлах. Ионные, молекулярные и атомные кристаллы. Представления о *плотнейших упаковках шаров* и координационном числе атома или иона. Аморфное состояние.

1.8. Комплексные соединения

Основные понятия химии комплексных соединений: комплексообразователь, лиганд, внутренняя и внешняя сферы комплекса, координационное число центрального атома, дентатность лиганда. Типы комплексных соединений (катионные, нейтральные и анионные; моноядерные и полиядерные; гомоядерные и гетероядерные). Номенклатура и изомерия

комплексных соединений.

Диссоциация комплексных соединений в растворах. Общие и ступенчатые константы устойчивости комплексов, константы нестойкости. Актуальность изучения состояния вещества в растворах. Специфика равновесий в растворах. Исследуемая система. Уравнения материального баланса исследуемой системы, основные принципы их составления (на примерах). Представленность формы в материальном балансе и ее представленность в системе. Химическая форма и среда. Различные уровни детализации состава растворов и представления химических равновесий. Уравнения химической реакции (процесса) и уравнение химического равновесия. Набор линейно независимых уравнений химических равновесий (базис). Основные типы химических равновесий в растворах.

Константа равновесия - химический инвариант. Активность и коэффициент активности. Константы выраженные через активности. Концентрационные константы. Ионная сила раствора. Принцип постоянной ионной силы. Среднеионный коэффициент активности иона и методы его определения. Константы кислотной диссоциации и протонирования, соотношения между ними. Ступенчатые и полные (общие) константы устойчивости комплексов (*stability constants*), взаимосвязь между ними.

Метод условных констант в практике расчетов химических равновесий, его применение в аналитической химии и химии комплексных соединений.

Равновесия в водных растворах. Аква-, гидроксо- и оксокомплексы и генетическая связь между ними. Реакции комплексных соединений в растворах, транс-влияние и цис-эффект. Инертные и лабильные комплексы. Концепция жестких и мягких кислот и оснований. Стереохимически нежесткие и флуктуирующие комплексы. Бионеорганическая химия.

1.9. Химическая связь в комплексных соединениях

Теории координационной связи. Метод валентных связей. Теория кристаллического поля, расщепление d-орбиталей в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном полях. Спектрохимический ряд лигандов, окраска комплексов. Энергия стабилизации кристаллическим полем, высокоспиновые и низкоспиновые комплексы. Октаэдрические комплексы с позиции метода МО.

2. Химия элементов и их соединений.

2.1. Изложение материала должно включать: общую характеристику группы, основные сырьевые источники соединений элементов, способы их переработки, лабораторные способы получения важных соединений. При описании химических свойств рассматривают кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства, способность к комплексообразованию.

2.2. Химия s- и p-элементов.

- 2.3. Водород. Фтор. Хлор. Подгруппа брома.
- 2.4. Кислород, сера. Подгруппа селена.
- 2.5. Азот и фосфор. Подгруппа мышьяка.
- 2.6. Углерод и кремний. Подгруппа германия.
- 2.7. Оксосоединения р-элементов IV-VII групп периодической системы.
- 2.8. Бор. Алюминий. Подгруппа галлия.
- 2.9. Бериллий. Магний. Подгруппа кальция.
- 2.10. Литий, натрий. Подгруппа калия.
- 2.11. Гелий, неон. Аргон. Подгруппа криптона.
- 2.12. Химия d- и f-элементов.
- 2.13. Простые вещества. Степени окисления. Координационные соединения d-элементов.
- 2.14. Подгруппа скандия. Подгруппа титана, ванадия, хрома, марганца. Подгруппа железа, кобальта, никеля. Платиновые металлы. Подгруппа меди и цинка. Семейство лантаноидов. Семейство актиноидов.

Список основных рекомендованных источников.

1. Неорганическая химия / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии - М.: Академия, 2004, 240 с.
2. Неорганическая химия / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 2: Химия непериодических элементов - М.: Академия, 2004, 368 с.
3. Неорганическая химия: / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3, книга 1: Химия переходных элементов - М.: Академия, 2007, 352 с.
4. Неорганическая химия: / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3, книга 2: Химия переходных элементов - М.: Академия, 2007, 400 с.
5. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. Учебное пособие для вузов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487с.
6. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. - М.: Мир, 2004. Т.1. 679с.
7. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. - М.: Мир, 2004. Т.2. 485с.
8. Киселев Ю. М., Добрынина Н. А. Химия координационных соединений. - М.: Академия, 2007. 352 с.
9. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. - М.: Высш.шк., 1998; 2001.
10. Коровин Н. В. Общая химия. - М.: Высш. шк., 1998.
11. Угай А. Я. Общая химия. - М.: Высш.шк., 1984, 2000.
12. Зайцев О. С. Химия. Современный краткий курс. 2-е издание. - М.: ИЦ ЭНАС, 2001. 416с.

Список дополнительных рекомендованных источников.

1. Лен Жан-Мари. Супрамолекулярная химия. - Новосибирск: Наука, СО, 1998. 333 с.

2. Кукушкин Ю. Н., Химия координационных соединений. - М.: Высшая школа, 1991. 455 с.
3. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. - М.: Мир, 1983. 414 с.
4. Князев Д. А., Смарыгин С. Н. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1990.
5. Картмелл Э., Фулс Г. В. А. Валентность и строение молекул. - М.: Химия, 1979.
6. Полинг Л. Общая химия. - М.: Мир, 1974.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. - М.: Мир, 1969. 4.1,2 и 3.
8. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. - М.: Химия, 1969.
9. Хьюи Дж. Неорганическая химия. - М.: Химия, 1987.

Составитель программы:

Н. Н. Головнев, д-р. хим. наук, профессор.

Программа соответствует паспорту номенклатуры специальностей научных работников