

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор ДонГУ

В.И. Сторожев

2023г.

ПРОГРАММА

**кандидатского экзамена
по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия**

Донецк – 2023

**Программа кандидатского экзамена
по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки
по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия**

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.

Структура экзамена

Кандидатский экзамен проводится устно по билетам, в которых предусмотрено по одному вопросу из представленных ниже разделов. Экзаменационные билеты содержат 5 вопросов.

При сдаче кандидатского экзамена соискатель ученой степени кандидата химических наук по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия должен продемонстрировать:

- знание теории по основополагающим разделам неорганической химии;
- знание методик проведения различных физико-химических методов исследования и правильной интерпретации результатов;
- понимание свойств основных классов неорганических соединений;
- знание наиболее рациональных методов синтеза различных веществ.

Раздел 1

Строение атома. Химическая связь

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.

3. Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности.
4. Границы периодической системы. Перспективы открытия новых элементов.
5. Периодичности в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений — оксидов, гидроксидов, гидридов, галогенидов, сульфидов, карбидов, нитридов и боридов.
6. Понятие о природе химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность.
7. Основные типы химической связи.
8. Основные положения метода валентных связей (МВС). Гибридизация орбиталей. Направленность, насыщенность и поляризуемость ковалентной связи. Влияние неподеленных электронных пар на строение молекул, модель Гиллеспи.
9. Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Двухцентровые двухэлектронные молекулярные орбитали. Энергетические диаграммы МО гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул.
10. Энергия ионизации, магнитные и оптические свойства молекул.
11. Многоцентровые МО, гипервалентные и электронодефицитные молекулы.
12. Принцип изолюобального соответствия. Корреляционные диаграммы.
13. Ионная связь. Ионная модель строения кристаллов, образование ионных кристаллов как результат ненаправленности и ненасыщаемости ионных взаимодействий. Ионный радиус. Основные типы кристаллических структур, константа Маделунга, энергия ионной решетки.
14. Межмолекулярное взаимодействие — ориентационное, индукционное и дисперсионное. Водородная связь, ее природа.
15. Введение в зонную теорию. Образование зон — валентной и проводимости из атомных и молекулярных орбиталей, запрещенная зона. Металлы и диэлектрики. Границы применимости зонной теории.

Раздел 2

Координационная химия

16. 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.
17. Образование координационных соединений в рамках ионной модели и представлений Льюиса. Теория мягких и жестких кислот и оснований Пирсона, уравнение Драго-Вейланда.
18. 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.

19. 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.
20. Спектрохимический ряд лигандов. Понятие о теории Яна-Теллера, тетрагональное искажение октаэдрических комплексов.
21. Энергетическая диаграмма МО комплексных соединений. Построение групповых орбиталей и их взаимодействие с орбиталями центрального атома, δ - и π -донорные и акцепторные лиганды.
22. Использование ТКП и ММО для объяснения оптических и магнитных свойств комплексных соединений. Диаграммы Танабэ-Сугано для многоэлектронных систем.
23. Карбонилы, металлокарбены, металлоцены, фуллериды. Комплексы с макроциклическими лигандами.
24. Полиядерные комплексы. Изо- и гетерополисоединения. Кластеры на основе переходных и непереходных элементов.
25. Кратные связи металл—металл, понятие о δ -связи.
26. Механизмы реакций комплексных соединений. Реакции замещения, отщепления и присоединения лиганда, окислительно-восстановительные реакции.
27. Взаимное влияние лигандов в координационной сфере. Транс-влияние И.И. Черняева, цис-эффект А.А. Гринберга. Внутрисферные реакции лигандов.
28. Применение комплексных соединений в химической технологии, катализе, медицине и экологии.

Раздел 3

Химическая термодинамика и кинетика

29. Основные понятия и задачи химической термодинамики как науки о превращениях энергии при протекании химических реакций.
30. 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.
31. Закон Гесса. Энергии химических связей. Теплоемкость, уравнение Кирхгоффа.
32. Обратимые и необратимые процессы. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее физический смысл, уравнение Больцмана. Стандартная энтропия. Зависимость энтропии от параметров состояния. Энергия Гиббса.
33. Направление химических процессов, критерии самопроизвольного протекания реакций в изолированных и открытых системах. Химический потенциал. Условие химического равновесия, константа равновесия.

34. Изотерма химической реакции. Фазовые равновесия, число степеней свободы, правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы одно- и двухкомпонентных систем.
35. Скорость химической реакции, ее зависимости от природы и концентрации реагентов, температуры. Порядок реакции. Константы скорости и ее зависимость от температуры.
36. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и понятие об активированном комплексе. Обратимые реакции. Закон действующих масс.
37. Влияние катализатора на скорость реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Понятие о цепных и колебательных реакциях.
38. Современные представления о природе растворов. Особенности жидких растворов. Порядок в жидкостях, структура воды и водных растворов. Специфика реакций в водных и неводных растворах.

Раздел 4

Химия растворов

39. Теория электролитической диссоциации. Ионное произведение воды и его зависимость от температуры. Водородный показатель pH, шкала pH.
40. Кислоты и основания. Протолитическая теория Бренстеда—Лоури. Сопряженные кислоты и основания.
41. Гидролиз. Современные взгляды на природу кислот и оснований.
42. 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.
43. Произведение растворимости. Динамическое равновесие в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов и факторы, его смещающие.
44. Электрохимические свойства растворов. Сопряженные окислительно-восстановительные пары. Электродный потенциал. Окислительно-восстановительные реакции и их направление. Уравнение Нернста.
45. Диаграммы Латимера и Фроста. Электролиз.
46. Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов. Изотонический коэффициент. Закон Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия, осмос.
47. 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.

Раздел 5

Твердофазные реакции

48. Твердофазный синтез и его особенности; использование механохимической активации.
49. Химические транспортные реакции для синтеза и очистки веществ. Фотохимические и электрохимические методы синтеза. Применение вакуума и высоких давлений в синтезе.

50. Основные методы разделения и очистки веществ. Методы выращивания монокристаллов и их классификация.

Раздел 6

Неорганическая химия

51. Химия элементов – неметаллов и металлов. Положение неметаллов в периодической системе, общая их характеристика.
52. Водород, положение в периодической таблице. Его физические и химические свойства. Получение водорода в лаборатории и в технике. Его применение. Классы водородных соединений, свойства соединений.
53. Галогены. Их общая характеристика. Соединения галогенов в природе, их применение. Хлор. Его физические и химические свойства. Галогеноводороды, получение, свойства, применение. Соляная кислота и ее соли. Кислородные соединения галогенов: оксиды, кислоты, соли.
54. Общая характеристика элементов главной подгруппы VI группы периодической системы. Сера. Ее физические и химические свойства, аллотропия. Серная кислота, свойства и химические основы производства контактным способом. Кислород, физические и химические свойства, аллотропия. Получение кислорода в лаборатории и в промышленности. Роль кислорода в природе и применение в технике. Вода. Строение молекулы воды. Физические и химические свойства воды.
55. Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы периодической системы. Азот, физические и химические свойства. Аммиак, промышленный синтез, физические и химические свойства аммиака. Соли аммония. Азотная кислота, соли азотной кислоты, азотные удобрения. Фосфор, аллотропные формы, физические и химические свойства. Оксид фосфора(V). Фосфорная кислота и ее соли, фосфорные удобрения.
56. Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы периодической системы. Химические свойства углерода, аллотропические формы. Оксиды углерода(II) и (IV), их химические свойства. Семейства угольной и синильной кислот, их соли. Кремний, физические и химические свойства. Оксид кремния(IV) и кремниевые кислоты, силикаты. Соединения кремния в природе. Их использование в технике.
57. Общая характеристика элементов главной подгруппы III группы периодической системы. Бор, получение, очистка, применение. Оксид бора, борные кислоты, полибораты.
58. Металлы. Их положение в периодической системе, физические и химические свойства. Электрохимический ряд напряжений металлов. Металлы и сплавы в технике. Основные способы получения металлов.
59. Общая характеристика р-металлов главных подгрупп III, IV, V групп системы.
60. Алюминий. Соединения алюминия в природе, получение, его роль в технике. Характеристика элемента и его соединений на основе положения в периодической системе и строения атома. Амфотерность оксида и гидроксида алюминия, соли алюминия. Общая характеристика элементов

- подгруппы галлия, свойства металлов, оксидов, гидроксидов. Соли трехвалентных элементов, их применение.
61. Германий, олово, свинец. Общая характеристика элементов, нахождение в природе, получение, свойства. Аллотропные модификации олова. Химические свойства германия, олова и свинца. Моно- и диоксиды германия, олова и свинца. Гидроксиды двух- и четырехвалентных соединений элементов, их получение и свойства. Гидролиз соединений германия, олова и свинца. Сопоставление кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов. Применение простых веществ и соединений.
 62. Общая характеристика элементов подгруппы мышьяка. Свойства соединений трех- и пятивалентных сурьмы и висмута, их применение.
 63. Общая характеристика d-металлов, положение их в периодической системе. Соединения элементов подгруппы меди и цинка. Получение соединений одно- и двухвалентной меди, их применение. Комплексные соединения меди(II). Оксид, гидроксид и соли цинка, их применение. Биологическая роль меди и цинка.
 64. Элементы подгруппы титана, их оксиды, гидроксиды, галогениды; сульфаты титанила, цирконила. Получение, свойства, применение.
 65. Общая характеристика соединений шестивалентных элементов подгруппы хрома: оксиды, гидроксиды, соли. Способность элементов образовывать изо- и гетерополисоединения, применение этих соединений.
 66. Общая характеристика элементов подгруппы марганца. Соединения марганца в различных степенях окисления, сравнение кислотно-основных свойств их оксидов и гидроксидов, сравнение окислительно-восстановительных свойств. Применение соединений марганца, биологическая роль марганца.
 67. Общая характеристика соединений двух- и трехвалентных элементов семейства железа: оксиды, гидроксиды, соли, комплексные соединения железа, кобальта, никеля. Биологическая роль железа и кобальта.
 68. Общая характеристика f-элементов, положение их в периодической системе, электронное строение атомов. Лантаноиды, нахождение в природе, извлечение, получение индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ). Проблема разделения РЗЭ. Изменение химических свойств с возрастанием порядкового номера, лантаноидное сжатие, степени окисления, координационные числа ионов. Физические и химические свойства соединений лантаноидов. Комплексные соединения.
 69. Дифракционные методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, нейтронография, электронография.
 70. Спектральные методы исследования: электронные спектры в видимой и УФ-области. Колебательная спектроскопия – ИК- и комбинационного рассеяния.
 71. Спектроскопия ЭПР, ЯМР, ЯКР и γ -резонансные. EXAFS-спектроскопия. Спектроскопия циркулярного дихроизма.
 72. Исследования электропроводности и магнитной восприимчивости. Исследования дипольных моментов. Импеданс-спектроскопия.

73. Оптическая и электронная микроскопия. Локальный рентгено-спектральный анализ.
74. Термогравиметрия и масс-спектрометрия.
75. Исследование поверхности методами рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии, оже-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

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 неперегородных 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. Гринвуд, Норманн. Химия элементов: в 2-х томах/ 3-е изд. 2015. Т.1 / А. Эрншо ; пер. В. А. Михайлов [и др.]. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 607 с.
6. Гринвуд, Норманн. Химия элементов: в 2-х томах/ 3-е изд. 2015. Т.2 / А. Эрншо ; пер. В. А. Михайлов [и др.]. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 670 с.
7. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487с.
8. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2014. Т.1. 679с.
9. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2014. Т.2. 485с.

Дополнительная литература

1. А. В. Суворов, А. Б. Никольский. Общая химия. М.: Химиздат, 2007. Под ред. Ищенко А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т. 1, 2. М.: Академия, 2010.
2. Никольский А.Б. Физические методы исследования неорганических веществ. М.: Академия, 2006.
3. Отто М. Современные методы аналитической химии. Т. 1, 2. М.: Техносфера, 2003-2004.
4. Бердетт Дж. Химическая связь. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.
5. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 2001.
6. Киселев Ю. М., Добрынина Н. А. Химия координационных соединений — М.: Академия, 2007.

7. В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, Е. В. Савинкина, М. Н. Давыдова. Химическое равновесие. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2008.
8. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2004.

Программа разработана на основании паспорта научной специальности 1.4.1. – Неорганическая химия и соответствует позициям паспорта:

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
3. Химическая связь и строение неорганических соединений.
4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях.
5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.
8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии.

Программа одобрена на заседании Ученого совета химического факультета, протокол от «25» апреля 2023г. № 4.

Декан


подпись

Белый А.В.