

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)

Утверждаю
Директор ИХТТ УрО РАН

_____ М.В. Кузнецов

« » 2022 г.

**Программа вступительных испытаний при приеме на обучение по образовательным
программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-
педагогических кадров в аспирантуре
по научной специальности
1.4.1. Неорганическая химия**

Одобрено на заседании Ученого совета
ИХТТ УрО РАН
Протокол № 2
« 7 » апреля 2022 г.

Екатеринбург
2022 г.

Пояснительная записка

Программа по неорганической химии для поступающих в аспирантуру Института химии твердого тела УрО РАН учитывает специализацию Института, которая связана с исследованиями в области неорганических, керамических и композиционных материалов. Поэтому она базируется на курсах неорганической химии, преподаваемых на химических факультетах ВУЗов, но, вместе с тем, включает разделы физической и аналитической химии, кристаллохимии, химии и физики твердого тела.

Программа определяет требования к содержанию вступительного испытания по дисциплине «Неорганическая химия» в аспирантуру ИХТТ УрО РАН по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Программа составлена

- в соответствии с:

- постановлением Правительства РФ от 30.11.2021 г. № 2122 «Об утверждении Положения о подготовке научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре)»,

- приказом Минобрнауки России от 20.10.2021 г. № 951 «Об утверждении федеральных государственных требований к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), условиям их реализации, срокам освоения этих программ с учетом различных форм обучения, образовательных технологий и особенностей отдельных категорий аспирантов (адъюнктов)»;

- с учетом:

- паспорта научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия,
- требований федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования (уровень магистратуры и специалитета) к программе курса по дисциплине «Неорганическая химия»,

- особенностей тематики сложившейся научно-педагогической школы института.

Структура вступительного экзамена

Вступительное испытание для поступающих в аспирантуру по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия состоит из двух частей: оценки знаний по научной специальности будущей научно-исследовательской работы (диссертации) и устного собеседования по вопросам обоснования предполагаемой темы кандидатской диссертации.

Дополнительно оцениваются индивидуальные достижения.

В ходе ответа на вопросы экзаменационной комиссии поступающему могут быть заданы вопросы из всех разделов блока программы по соответствующей специальности. Оценивается уровень знаний поступающего в аспирантуру, готовность к научно-исследовательской деятельности, способность

структурировать и аргументировать свои высказывания, способность к анализу и интерпретации фактов и явлений, понимание сущности научно-исследовательской деятельности, умение определить область научных интересов и планы, связанные с осуществлением дальнейших научных исследований.

СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕМ

1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Стехиометрические законы. Химическое вещество. Строгость закона сохранения массы в химических превращениях. Современное понимание закона постоянства состава. Нестехиометрические соединения. Дальтониды и бертоллиды.

Строение атома и периодический закон Д.И. Менделеева. Волновая функция. Плотность вероятности нахождения электрона. Электроны в атоме, атомные орбитали (АО) *s*-, *p*-, *d*- и *f*-типа. Порядок заполнения АО электронами в многоэлектронном атоме. Принцип Паули. Правило Хунда. Энергетические диаграммы АО и электронные конфигурации атомов и ионов. Атомные термы. Химический элемент. Изотопы. Характеристики атома. Размер атома (орбитальный, кристаллохимический, ковалентный радиусы). Ионизационный потенциал и сродство к электрону атомов. Электроотрицательность атомов.

Физическое обоснование периодического закона Д.И. Менделеева. Его современное значение. Формы периодической системы. Закономерности изменения свойств элементов в периодах и группах периодической системы. Различные виды аналогий, прослеживаемых в Периодической системе, и их причины. Диагональное сходство. Особенности свойств элементов 6 и 7 периодов. Классификация элементов по структуре электронных оболочек. Металлы и неметаллы.

Химическая связь. Определение понятия. Природа химической связи. Характеристики связи: энергия, длина, полярность (порядки величин). Волновая функция молекулы. Теории ковалентной связи: теория валентных связей (ВС), теория молекулярных орбиталей (МО). Концепция гибридизации атомных орбиталей, пространственное строение молекул и ионов. Ионная связь. Свойства ионной связи, отличие в свойствах соединений с ионной и ковалентной связью. Трактовка полярных связей согласно концепции поляризации ионов. Металлическая связь. Водородная связь. Связь в газообразных, жидких и твердых веществах. Силы межмолекулярного взаимодействия. Агрегатное состояние веществ как проявление взаимодействия между атомами и молекулами. Строение веществ в конденсированном состоянии.

Комплексные (координационные) соединения. Комплексная частица, комплексообразователь, лиганд, координационное число, координационный полиэдр. Природа связи в комплексных соединениях. Типичные лиганды и комплексообразователи. Номенклатура комплексных соединений. Отличие комплексных соединений от двойных солей. Координационные полимеры. Изомерия комплексных соединений и комплексного иона. Химическая связь в

комплексных соединениях с точки зрения электростатического подхода, теории валентных связей и теории молекулярных орбиталей. Теория кристаллического поля, применение ее для объяснения магнитных свойств и цветности комплексов. Комплексообразование в растворах. Устойчивость комплексных ионов.

Строение вещества. Образование веществ из молекул. Физические свойства молекулярных веществ. Силы Ван-дер-Ваальса, их природа. Вклад различных видов ван-дер-ваальсовых сил в зависимости от состава и строения молекул. Водородная связь, строение и свойства веществ с водородными связями.

Образование веществ из атомов. Понятие о зонном строении твердого тела. Металлы, полупроводники, диэлектрики. Полуметаллы. Характерные физические свойства металлов (электро- и теплопроводность, ковкость, непрозрачность) как следствие их электронного строения.

Ионные вещества, условия их образования. Важнейшие структурные типы ионных кристаллов. Зависимость структуры ионного кристалла от размера ионов (на примере NaCl и CsCl). Роль размеров и заряда ионов в свойствах ионных веществ.

Агрегатные состояния вещества: кристаллическое, аморфное, жидкое, газообразное, сверхкритическое, плазменное. Уравнения состояния идеального и реального газов, условия применимости закона Авогадро. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Аморфные вещества, стекло. Строение жидкости. Дальний и ближний порядок. Жидкие кристаллы. Наночастицы, влияние поверхности на физические и химические свойства вещества, находящегося в наносостоянии.

Направление химических процессов. Энергетика химических реакций. Закон Гесса и следствия из него. Расчет тепловых эффектов различных реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Энтропия. Энергия Гиббса, направление протекания химических процессов. Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия, закон действующих масс для равновесия. Смещение химического равновесия, принцип Ле-Шателье. Факторы, влияющие на равновесие: концентрация, температура, давление.

Скорость химических реакций. Влияние различных факторов на скорость реакции: концентрации веществ, давления (для реакций, протекающих в газовой фазе), температуры, катализатора. Закон действующих масс. Правило Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации. Гомогенный и гетерогенный катализ, их механизмы.

Многокомпонентные системы и основы физико-химического анализа. Система, компонент, фаза. Условие сосуществования фаз. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (на примере воды, йода и серы). Тройная и критическая точки. Правило фаз Гиббса.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Типы диаграмм состояния. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. Системы эвтектического и перитектического типа. Системы с

конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися промежуточными фазами. Системы с превращениями в твердом состоянии (полиморфными, эвтектоидными, перитектоидными).

Диаграммы состояния трехкомпонентных систем. Пространственные и плоскостные изображения системы. Изотермические разрезы и их проекции на концентрационный треугольник. Определение полей кристаллизации методом изотермических сечений. Политермические разрезы. Квазибинарные разрезы. Сингулярная триангуляция. Тройные системы с образующимся химическим соединением.

Растворы. Твердые, жидкие и газообразные растворы. Растворитель и растворенное вещество. Термодинамическая активность растворителя и растворенного вещества – выбор стандартного состояния. Термодинамика процесса растворения. Влияние внешних факторов (температура, давление) на взаимную растворимость веществ. Твердые растворы замещения и внедрения.

Жидкие и твердые электролиты. Сильные и слабые электролиты. Сольватация частиц растворенного вещества. Протонные и апротонные, полярные и неполярные растворители. Влияние сольватации на механизмы и скорость реакций и на равновесия в растворах.

Коллигативные свойства растворов: температура замерзания, давление насыщенного пара, температура кипения. Осмос, обратный осмос.

Теории кислот и оснований: Аррениуса, Бренстеда-Лоури, Льюиса. Протолитические равновесия. Мягкие и жесткие кислоты и основания Льюиса, связь мягкости/жесткости с их электронным строением.

Автопротолиз воды. Водородный показатель рН растворов кислот и оснований. Ионная сила раствора, влияние взаимодействий между ионами на их активность ионов. Гидролиз солей. Буферные растворы, их свойства.

Равновесие между раствором и осадком. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита. Коллоидные системы. Причины устойчивости коллоидных систем и их коагуляция.

Окислительно-восстановительные процессы в растворах. Возникновение электродных потенциалов, их измерение и расчет. Связь электродных потенциалов с энергией Гиббса. Электролиз. Явление перенапряжения. Коррозия металлов, механизмы коррозии. Способы защиты от коррозии.

2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Положение неметаллов в периодической системе, общая их характеристика.

Водород, положение в периодической таблице. Его физические и химические свойства. Получение водорода в лаборатории и в технике. Его применение. Классы водородных соединений, свойства соединений.

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.

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.

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.

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.

Общая характеристика элементов главной подгруппы III группы периодической системы. Бор, получение, очистка, применение. Оксид бора, борные кислоты, полибораты.

Металлы. Их положение в периодической системе, физические и химические свойства. Электрохимический ряд напряжений металлов. Металлы и сплавы в технике. Основные способы получения металлов.

Общая характеристика p-металлов главных подгрупп III, IV, V групп системы.

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.

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.

Общая характеристика элементов подгруппы мышьяка. Свойства соединений трех- и пятивалентных сурьмы и висмута, их применение.

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.

Элементы подгруппы титана, их оксиды, гидроксиды, галогениды; сульфаты титанила, цирконила. Получение, свойства, применение.

Общая характеристика соединений шестивалентных элементов подгруппы хрома: оксиды, гидроксиды, соли. Способность элементов образовывать изо- и гетерополисоединения, применение этих соединений.

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.

Общая характеристика соединений двух- и трехвалентных элементов семейства железа: оксиды, гидроксиды, соли, комплексные соединения железа, кобальта, никеля. Биологическая роль железа и кобальта.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

Основная:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 3-е изд. М.: Высш. шк., 1998.
2. Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр "Академия", 2004 – 2007.
2. Мюллер У. Структурная неорганическая химия / У. Мюллер; пер. с англ. – М.: Изда-тельский дом "Интеллект", 2010.
3. Жмурко Г. П. Общая химия / Г. П. Жмурко, Е.Ф. Казакова, В.Н. Кузнецов, А.В. Яценко. – М.: Издательский центр "Академия", 2012.
4. Кнотько А.В. Химия твердого тела / А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. – М.: Издательский центр "Академия", 2006.
5. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2001.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
7. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. М.: Мир, 1997.

Дополнительная:

1. Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах / Н.Я. Турова. – М.: Издательство "ЧеРо", 2002.
2. Химическая энциклопедия: в 5 т./ гл. ред. И.Л. Кнунянц, Н.С. Зефирова. – М.: Научное издательство "Большая Российская Энциклопедия", 1988 – 1998.
3. Полтораки О.И., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1984.
4. Физические методы исследования неорганических веществ / под ред. А.Б. Никольского. – М.: Издательский центр "Академия", 2006.
5. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2 т. / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
6. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2001.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1–3. М.: Мир, 1987.
8. Фримантл М. Химия в действии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1991.
9. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Т. 1, 2. М.: Изд-во МГУ, 1991, 1994.

ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

Вопрос 1. Природа химической связи. Характеристики связи: энергия, длина, полярность (порядки величин).

Вопрос 2. Важнейшие структурные типы ионных кристаллов.

Вопрос 3. Собеседование по теме выбранного диссертационного исследования.