

**ПРОГРАММА**  
**для подготовки к вступительным экзаменам в аспирантуру БИП СО РАН**  
**по НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**1. Периодический закон Д.И. Менделеева.**

**Периодическая система элементов**

Современная формулировка Периодического закона. Закон Мозли. Периодичность в изменении электронной конфигурации атомов. Полные и неполные электронные аналоги. Периоды и группы. Коротко- и длиннопериодный варианты Периодической таблицы. Периодичность в изменении величин радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности атомов. Периодичность в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений (оксиды, гидроксиды, галогениды, карбиды и бориды). Диагональное сходство. Вторичная периодичность.

**2. Основы химической термодинамики**

Задачи химической термодинамики. Понятия: система, параметры состояния, термодинамическое равновесие, обратимые и необратимые процессы. Важнейшие признаки химических превращений. Первый закон термодинамики, зависимость тепловых эффектов реакции от температуры. Второй закон термодинамики. Взаимосвязь между изменением свободной энергии Гиббса и Гельмгольца, тепловым эффектом и изменением энтропии реакций. Химический потенциал. Направление протекания химических процессов. Химическое равновесие, условие его сдвига. Закон действующих масс. Расчет константы равновесия из стандартных термодинамических величин. Фазовое равновесие. Правило фаз Гиббса. Основные типы диаграмм плавкости двойных конденсированных систем.

**3. Химическая связь**

Характеристики химической связи: энергия, длина, полярность, кратность. Ковалентная связь. Природа связи в металлах и кластерах. Связь в соединениях включения. Донорно-акцепторная связь (координационная, дативная, семиполярная) – формы ковалентной связи. Полярная связь. Ионная связь. Цикл Борна – Габера. Энергия кристаллической решетки. Константа Маделунга. Водородная связь, ее природа. Химические и физические свойства веществ с ковалентной и ионной связью. Сигма-, пи-, дельта-связывание. Типы гибридизации атомных орбиталей. Основные понятия о методе молекулярных орбиталей (МО). Метод МО ЛКАО. Двухцентровые двух электронные молекулярные орбитали. Понятие о трехцентровых двух- и четырех электронных МО. Понятие об электронодефицитных связях. Современная трактовка понятий "валентность", "степень окисления", "эффективный заряд атома в молекуле". Представление о теории кристаллического поля (ТКП). Расщепление d- и f-орбиталей в октаэдрических и тетраэдрических полях. Спектрохимический ряд. Теория Яна – Теллера. Химическая связь в комплексных (координационных) соединениях. Основные понятия о комплексных соединениях. Типы комплексных соединений (катионные, анионные, нейтральные комплексы, хелаты, комплексоны).

**4. Кинетика и механизм химических реакций**

Скорость химической реакции, ее зависимость от природы и концентрации реагентов, температуры. Порядок и молекулярность реакции. Константа скорости и ее зависимость от температуры. Уравнение Аррениуса. Цепные и колебательные реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Аутокатализ. Энергия активации, ее определение из эксперимента.

**5. Строение атома**

Развитие представлений о строении атома. Волновая природа электрона. Волновая функция. Уравнение Шредингера. Понятие о квантовых числах. Радиальная и орбитальная составляющие волновой функции: s-, p-, d-, f-орбитали. Атомные орбитали и их энергии. Порядок заполнения электронами атомных орбиталей. Принцип Паули. Термы атомов.

Правила Хунда. Водородоподобный атом. Понятия: орбитальный радиус и энергия ионизации атома, сродство к электрону и электроотрицательность

### **6. Конденсированное состояние вещества**

Молекулярные кристаллы. Силы Ван-дер-Ваальса. Ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие. Влияние водородной связи на свойства веществ с молекулярной структурой. Кристаллические вещества с ковалентным типом связи (описание в рамках МО ЛКАО), понятие о зонной теории твердого тела. Металлы, полупроводники, диэлектрики. Образование ионных кристаллов как результат ненаправленности и не насыщенности ионно-го взаимодействия. Ионный радиус. Энергия кристаллической решетки.

### **7. Растворы и электролиты**

Раствор как фаза переменного состава в бинарной и более сложных системах. Растворы жидкие, твердые, газообразные. Растворы идеальные и реальные. Давление насыщенного пара бинарных растворов. Гидратация, кристаллогидраты. Криогидраты. Коллоидные растворы. Электрофорез, диализ. Реакции нейтрализации и сольволиза в различных растворителях. Современные взгляды на природу кислот и оснований. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Концентрация водородных ионов и водородный показатель. Сокращенные ионные уравнения реакций. Произведение растворимости. Гидролиз. Сильные и слабые электролиты. Электропроводность растворов: удельная, эквивалентная. Зависимость электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации и температуры. Закон разбавления Оствальда. Основные понятия теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Обратимые электроды. Водородный электрод. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Ряд напряжений. Особенности электрохимических реакций. Уравнение Нернста. Коррозия как электрохимический процесс.

### **8. Основы химии твердого тела**

Кристаллические и стеклообразные твердые тела. Симметрия кристаллической решетки. Полиморфизм и изоморфизм. Типы химической связи в кристаллах. Типы структур ионных кристаллов. Нестехиометрические соединения. Твердофазные реакции. Константы равновесия, химические потенциалы и активности компонентов в конденсированных системах. Топохимический подход, основные стадии тодохимических реакций. Особенности гомогенного и гетерогенного зародышеобразования. Основные представления о кинетике и механизме твердофазных реакций. Основные представления о диффузионных процессах в твердых телах. Само- и гетеродиффузия. Законы Фика, температурная зависимость диффузии.

### **9. Металлы и неметаллы**

Положение элементов - металлов и неметаллов - в Периодической системе. Типы химической связи, кратные связи, гомо- и гетероатомные цепи. Основные типы кристаллических структур простых веществ. Основные типы фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Закономерности в строении и свойствах важнейших бинарных соединений: гидриды, оксиды, гидроксиды, оксокислоты, нитриды.

### **10. Общая характеристика неметаллов.**

Физические и химические свойства неметаллов в свободном состоянии. Основные типы химических соединений неметаллов с другими неметаллами и с металлами (тип связи, степень окисления, строение молекул и кристаллов, реакционная способность). Бинарные и более сложные формы соединений. Неорганические полимеры. Распространенность неметаллов, формы нахождения их в природе. Выделение неметаллов в свободном состоянии (лабораторные и промышленные методы). Общая характеристика элементов подгруппы серы, подгруппы галогенов, благородных газов. Характеристика важнейших

неметаллов - водорода, кислорода, азота, фосфора, углерода, кремния, бора.

### **11. Общая характеристика металлов.**

Особенности строения электронной оболочки атомов металлов. "Металлическая" связь. Физические и химические свойства металлов. Основные классы химических соединений металлов: бинарные и более сложные соединения с металлами и неметаллами, гидраты окисей, перекисные соединения, соли, комплексные соединения различных типов, металлоорганические соединения. Строение, химические и физические свойства, соединений металлов, их реакционная способность. Изменение термодинамической стабильности, кислотно-основных свойств оксидов металлов в различной степени окисления и их производных в подгруппах и периодах Периодической системы. Проблема амфотерности. Распространенность металлов, формы их нахождения в природе. Способы получения металлов высокой чистоты (электролиз, термическое разложение летучих соединений, вакуумная возгонка, зонная плавка). Общая характеристика элементов подгруппы лития (щелочные металлы), меди, бериллия (щелочноземельные металлы), цинка, алюминия-скандия (редкоземельные элементы), галлия, титана, ванадия, мышьяка, хрома, марганца, элементов триады железа, платиновых металлов. Специфика свойств переходных металлов (поливалентность, магнитные свойства, образование окрашенных соединений, комплексообразование и т.д.). Сплавы металлов. Твердые растворы замещения и внедрения. Интерметаллические фазы, особенности их строения, условия образования. Области гомогенности интерметаллических фаз. Конструкционные и тугоплавкие металлы.

### **12. Общие представления о физических методах исследования в неорганической химии**

Дифракционные методы исследования: рентгеноструктурный анализ, нейтронография, электронография. Спектроскопические методы исследования. Электронные спектры в видимой и ультрафиолетовой областях. Колебательные спектры (инфракрасные спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния). Электронный парамагнитный резонанс. Ядерный и магнитный резонанс. Спектры ядерного квадрупольного взаимодействия. Гамма-резонансная спектроскопия. Исследования магнитной восприимчивости. Исследования дипольных моментов. Термогравиметрия, масс-спектрометрия.

### **Литература**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., Высшая школа, 1988.
2. "Анорганикум", (под ред. Л.Кольдица), М., Мир, 1984.
3. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1991.
4. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Основы неорганической химии", М., Мир, 1979.
5. Н.Б.Некрасов, "Основы общей химии", М., Химия, т.1, 1973, т.2, 1974.
6. "Неорганическая химия в задачах и вопросах", (под ред. Н.Н.Желиговской, Ю.М.Коренева), М., МГУ, 1994

### **Дополнительная литература**

1. А.Уэллс, "Структурная неорганическая химия", М., Мир, 1987.
2. Д.Киперт, "Неорганическая стереохимия", М., Мир, 1985.
3. Ю.Д.Третьяков. Химия твердого тела. М., МГУ. 1990.
4. В.А.Киреев, "Курс физической химии", М., "Химия", 1975.