

# МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

## ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

### ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

#### ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру по направлению

#### **04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

*Профиль «Неорганическая химия»*

#### **Введение**

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: общая химия, неорганическая химия, физико-химический анализ.

#### **Общая химия**

Тема 1. Введение. Предмет и задачи химии. Атомно-молекулярное учение. Материя и движение. Взаимосвязь массы и энергии. Понятия атом, химический элемент, изотоп, молекула. Стехиометрические законы. Современное состояние атомно-молекулярного учения. Законы сохранения. Нестехиометрические соединения. Бертоллиды и дальтонида.

Тема 2. Строение атома. Развитие представлений о строении атома. Волновая природа электрона. Волновая функция. Уравнение Шрёдингера. Понятие о квантовых числах. Порядок заполнения электронами атомных орбиталей. Энергетические диаграммы многоэлектронных атомов. Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева. Современная формулировка Периодического закона. Периодичность в изменении электронной конфигурации атомов. Полные и неполные электронные аналоги. Периоды и группы. Коротко- и длиннопериодные варианты Периодической таблицы. Периодичность изменения свойств простых веществ и основных химических соединений. Диагональное сходство. Вторичная периодичность

Тема 3. Химическая связь. Понятие о природе химической связи. Характеристики химической связи: энергия, длина, полярность. Основные положения и недостатки метода валентных связей (ВС). Основные понятия о методе молекулярных орбиталей (МО). Метод МО ЛКАО. Химическая связь в комплексных (координационных) соединениях (КС). Основные понятия о КС. Теория кристаллического поля (ТКП). Типы реакций КС: лигандный обмен перенос протона и электрона, влияние центрального атома на химическое поведение лигандов.

Тема 4. Термодинамика. Энергетика и направление химических процессов. Основы химической термодинамики. Задачи химической термодинамики. Понятия: система, параметры состояния, термодинамическое равновесие, обратимые и необратимые процессы. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия и её изменения при химических и фазовых превращениях. Теплота и работа различного рода. Энтальпия. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Термохимические расчёты, основанные на законе Гесса. Энергия химической связи. Второй закон термодинамики. Энтропия. Зависимость энтропии от температуры. Стандартная энтропия Энергии Гиббса и Гельмгольца. Критерии самопроизвольного протекания процессов в изолированных и открытых системах. Обратимость химической реакции. Условия химического межфазного равновесия. Константа химического равновесия как мера глубины протекания процессов.

Тема 5. Кинетика и механизм химических реакций. Классификация реакций в химической кинетике. Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции, её зависимость от природы и концентрации реагентов, температуры. Порядок и молекулярность реакции. Константа скорости реакции и её зависимость от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Понятие об активированном комплексе в теории абсолютных скоростей реакции. Механизм и кинетика реакции в гомогенных и гетерогенных системах. Цепные и фотохимические реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ, ферментативный катализ. Инициирование реакций.

Тема 6. Растворы. Общие сведения о растворах. Твёрдые, жидкие и газообразные растворы. Растворимость. Водные и неводные растворы. Способы выражения состава растворов. Энергия кристаллической решётки, энергия сольватации. Диаграмма состояния воды. Растворы неэлектролитов. Коллигативные свойства растворов. Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты. Константа ионизации. Теория сильных электролитов. Закон разбавления Оствальда. Кажущаяся степень диссоциации сильного электролита. Ионное произведение воды. Водородный показатель, методы определения рН. Кислотно-основное равновесие. Классическая теория кислот и оснований. Представления о современных теориях кислот и оснований. Гидролиз солей. Труднорастворимые электролиты. Равновесие раствор - осадок. Произведение растворимости.

Тема 7. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Электрохимические свойства растворов. Сопряжённые окислительно-восстановительные пары. Электродный потенциал. Стандартный электродный потенциал. Ряд напряжений. Определение направления ОВР.

### **Неорганическая химия**

Тема 8. Водород. Изотопы водорода. Получение, свойства и применение водорода. Строение и свойства иона оксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Ион  $\text{H}^-$  и основные типы гидридов элементов I-VIII групп. Строение и свойства твердой, жидкой и газообразной воды. Мировой океан. Дефицит пресной воды. Проблемы опреснения и очистки воды. Физические и химические свойства воды. Ассоциация молекул воды. Аномалии свойств воды. Диаграмма состояния воды. Химически связанная вода. Клатраты. Лед и его структура.

Тема 9. Кислород. Строение атома, молекулы (МВС и ММО), физические и химические свойства кислорода. Получение и применение кислорода. Оксиды металлов и неметаллов, гидроксиды, кислородсодержащие кислоты. Пероксиды, надпероксиды и озониды, их получение и свойства. Строение  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{O}_2^{2-}$  по методу МО. Озон, получение и свойства. Роль озона в биосфере. Диоксигенилы. Получение. Свойства.

Тема 10. Подгруппа галогенов. Закономерности в изменении электронной конфигурации, величин радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательность, характерных степеней окисления атомов галогенов. Различия энергии  $3s$ - $3p$ ,  $4s$ - $4p$  и  $5s$ - $5p$  орбиталей и свойства галогенов. Особенности фтора. Аналогия фтор - водород, изоэлектронные ионы  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ . Строение молекул галогенов (МО ЛКАО), межмолекулярное взаимодействие и физические свойства простых веществ. Применение галогенов..

Тема 11. Взаимодействие галогенов с металлами и неметаллами. Закономерности изменения типа химической связи и свойств галогенидов элементов I-VI групп Периодической системы. Гомо- и гетеролитические пути разрыва связи в молекулах галогенов (взаимодействие с водородом, углеводородами).

Тема 12. Строение молекул (МО ЛКАО) и физические свойства (энергия диссоциации, дипольный момент, температуры плавления и кипения) галогеноводородов. Способы получения. Система  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ . Закономерности в изменении кислотных и восстановительных свойств галогеноводородных кислот.

Тема 13. Взаимодействие галогенов с водой: сольватация и клатратообразование, гетеролитическое разложение, термодинамические и кинетические факторы, определяющие

состав продуктов взаимодействия галогенов с водой. Кислородные соединения галогенов. Закономерности в строении и свойствах оксидов. Способы получения. Изменение строения и свойств (термическая устойчивость, окислительные, кислотно-основные свойства) кислородных кислот галогенов по ряду НГО – НГО<sub>2</sub> – НГО<sub>3</sub> – НГО<sub>4</sub>. Вторичная периодичность в ряду галогенов. Сопоставление устойчивости и окислительных свойств кислородных кислот галогенов с помощью диаграмм ВЭ-СО. Порядок взаимного вытеснения галогенов из галогеноводородных, кислородосодержащих кислот и их солей.

Тема 14. Межгалогенные соединения (МГС). Типы, строение молекул в приближении метода ВС. Катионные и анионные формы гомоатомных МГС. Энергия связи, строение (модель Гиллеспи) и термическая устойчивость гетероатомных МГС. Аналогия в химических свойствах МГС и простых веществ Г<sub>2</sub>: взаимодействие с водой, окисление металлов, автоионизация. Катионные и анионные формы гетероатомных МГС. Применение МГС.

Тема 15. Элементы VI группы. Халькогены. Общая характеристика группы. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Валентные возможности атомов и характерные степени окисления. Простые вещества, цепочечные структуры, характеристики молекул Х<sub>2</sub>. Соединения с водородом. Оксиды и оксокислоты. Галогениды. Окислительно-восстановительные реакции халькогенов и их соединения в водных растворах. Взаимодействие простых веществ с водой, кислыми и щелочными растворами. Окислительно-восстановительные свойства соединений.

Тема 16. Элементы V группы. Общая характеристика группы. Строение электронных оболочек атомов, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Простые вещества, аллотропия. Особенности азота. Соединения с водородом. Соли аммония и фосфония. Аммиакаты. Амиды, имиды, нитриды. Оксиды азота, кислородные кислоты азота и их соли. Азотная кислота, получение свойства. Восстановление нитратного иона в различных средах. Фосфор, его аллотропные видоизменения, водородные и кислородные соединения фосфора. Изополи-, гетерополифосфорные кислоты, полиметафосфаты, гидролиз фосфатов. Фосфорные удобрения. Подгруппа мышьяка. Физические и химические свойства мышьяка, сурьмы и висмута. Важнейшие соединения с металлами и неметаллами

Тема 17. Общая характеристика элементов четвертой главной подгруппы. Углерод, строение атома, аллотропные модификации углерода. Физические и химические свойства, важнейшие соединения углерода: карбиды, оксиды, угольная кислота, карбонаты. Соединения углерода с неметаллами: с галогенами, азотом, серой. Кремний. Соединения кремния с водородом. Диоксид кремния, полиморфизм, изополи-, гетерополикремневые кислоты. Важнейшие минералы, искусственные силикаты: стекла, ситалы, цемент. Кремнийорганические соединения. Подгруппа германия. Физические и химические свойства германия, олова и свинца. Водородные и кислородные соединения. Окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства элементов в степени окисления II и IV.

Тема 18. Общая характеристика элементов третьей главной подгруппы. Бор, строение атома, получение, физические и химические свойства. Бораны, состав, строение, электрон-дефицитная трехцентровая связь, борогидриды. Борный ангидрид, изополиборные кислоты и их соли. Соединения бора с галогенами и азотом. Алюминий, минералы, получение. Физические и химические свойства алюминия. Оксид, гидроксид, галогениды и другие соли алюминия. Подгруппа галлия. Физические и химические свойства галлия, индия, таллия. Важнейшие соединения, применение

Тема 19. Элементы второй и первой главных подгрупп. Изменение свойств в подгруппах. Важнейшие соединения, получение, применение.

Тема 20. Общая характеристика элементов восьмой главной подгруппы. Инертные и благородные газы, строение атомов, физические и химические свойства, важнейшие соединения, применение.

Тема 21. Железо, кобальт, никель. Общая характеристика элементов. Строение атомов. Простые вещества: физические и химические свойства. Современное применение металлов триады железа и сплавов на их основе. Важнейшие бинарные химические соединения: оксиды, галогениды, халькогениды. Комплексные соединения. Платиновые металлы. Строение атомов, возможные степени окисления, химические свойства. Важнейшие соединения. Комплексообразование.

Тема 22. Подгруппа марганца. Общая характеристика элементов. Строение атомов. Многообразие степеней окисления. Простые вещества. Важнейшие химические соединения. Устойчивые катионные и анионные формы. Окислительные свойства перманганат- и перренат-ионов. Кластерные соединения.

Тема 23. Подгруппа хрома. Общая характеристика элементов. Наиболее характерные степени окисления: Cr(III) и Cr(VI), Mo(VI), W(VI). Простые вещества. Важнейшие химические соединения. Хромовая кислота, хроматы, дихроматы. Комплексные соединения.

Тема 24. Элементы подгруппы ванадия. Строение атомов. Нахождение в природе. Получение V, Nb и Ta. Применение этих металлов в технике. Соединения V, Nb и Ta в различных степенях окисления: оксиды, гидроксиды, соли. Гидролиз солей. Комплексные соединения V, Nb и Ta.

Тема 25. Элементы подгруппы титана. Строение атомов. Нахождение в природе. Получение , физические и химические свойства. Оксиды, гидроксиды, галогениды. Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств с изменением степени окисления. Комплексные соединения.

Тема 26. Подгруппа скандия. Строение атомов. Нахождение в природе. Физические и химические свойства Sc, Y и La. Важнейшие соединения. Применение. Редкоземельные элементы. Физические и химические свойства. Оксиды, гидроксиды и соли редкоземельных элементов. Комплексообразование с неорганическими и органическими лигандами. Разделение РЗЭ. Актиноиды.

Тема 27. Подгруппа цинка. Общая характеристика элементов. Строение атомов, возможные степени окисления в соединениях. Особенности соединений Hg(I) и Hg(II). Простые вещества: физические и химические свойства. Важнейшие химические соединения. Применение.

Тема 28. Медь, серебро, золото. Общая характеристика элементов. Строение атомов, возможные степени окисления в соединениях. Простые вещества: физические и химические свойства. Самородные металлы. Оксиды, галогениды, халькогениды. Окислительно-восстановительные свойства Cu(I), Cu(II), Au(I) и Au(III). Комплексные соединения.

### **Физико-химический анализ**

Тема 29. Предмет и метод физико-химического анализа. Возникновение предмета. Препаративный метод и его ограничения.

Тема 30. Основы учения о термодинамическом равновесии. Физико-химические системы. Термодинамические и химические потенциалы и их применение в учении о равновесии. Понятие о компонентах и фазах. Гетерогенные равновесия. Правило фаз, его вывод и применение к классификации систем.

Тема 31. Однокомпонентные системы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Фазовые переходы 1 рода. Плавление. Испарение и возгонка. Тройная точка. Полиморфизм, энантиотропия, монотропия. Стабильные, метастабильные и лабильные состояния.

Тема 32. Общие сведения о двухкомпонентных системах. Способы выражения концентрации. Методы изображения двухкомпонентных систем. Правило рычага.

Тема 33. Жидкие системы. Идеальные, неидеальные и нормальные системы. Растворимость в двойных жидких системах. Давление пара двойных жидких систем.

Тема 34. Системы, образованные газообразной и твердой фазами.

Тема 35. Двойные конденсированные системы. Методы изучения конденсированных систем. Системы простого эвтектического типа. Системы с твердыми растворами. Системы с превращениями в твердом состоянии. Системы с образованием химических соединений. Системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. Диаграммы растворимости двойных систем.

Тема 36. Трехкомпонентные системы. Способы изображения трехкомпонентных систем. Общий метод построения диаграмм состав - свойство тройных систем. Применение правила фаз к тройным системам. Тройные конденсированные системы простого эвтектического типа. Пространственная и плоская диаграммы состояния. Тройные системы с образованием соединений при отсутствии твердых растворов. Тройные системы с кристаллизацией твердых растворов. Тройные взаимные системы. Понятие о взаимных системах. Способы графического изображения состава тройной взаимной системы. Тройные системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Взаимная растворимость трех жидкостей. Диаграммы растворимости тройных водно-солевых систем различного типа.

Тема 37. Трехкомпонентные системы. Способы изображения трехкомпонентных систем. Диаграммы растворимости тройных водно-солевых систем различного типа.

Тема 38. Четверные конденсированные системы простого эвтектического типа. Способы изображения. Применение правила фаз. Строение изобары плавкости.

Тема 39. Четверные взаимные конденсированные системы простого эвтектического типа. Способы изображения и основные проекции. Применение правила фаз. Триангуляция. Строение изобары плавкости.

Тема 40. Четверные водно-солевые системы простого эвтонического типа. Способы изображения. Солевая проекция. Применение правила фаз. Основные типы изотерм и изобар растворимости. Процесс изотермического испарения. Расслаивание в четверных водно-солевых системах.

Тема 41. Четверные взаимные водно-солевые системы простого эвтонического типа. Способы изображения. Солевая проекция. Применение правила фаз. Основные типы изотерм и изобар растворимости. Использование диаграмм состояния для определения возможности проведения и вычисления выхода целевого продукта обменной реакции.

Тема 42. Пятерные водно-солевые системы простого эвтонического типа. Способы изображения. Солевая проекция. Применение правила фаз. Основные типы изотерм и изобар растворимости. Процесс изотермического испарения. Расслаивание в пятерных водно-солевых системах.

Тема 43. Пятерные взаимные водно-солевые системы простого эвтонического типа. Способы изображения. Солевая проекция. Применение правила фаз. Триангуляция. Основные типы изотерм и изобар растворимости.

Тема 44. Пятерные взаимные конденсированные системы простого эвтектического типа. Классификация. Способы изображения. Триангуляция.

## **Литература**

**(полу жирным шрифтом выделена основная литература)**

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001. т. 1, 2.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 3е изд. М.: Высш. шк. 1998.
3. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 2001.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир. 1969. т. 1-3.
5. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. М.: Мир. 1997.

6. Глинка Н. Л. Общая химия: Учеб. пособие для вузов/ Под ред. А. И. Ермакова.-30-изд., испр.-М.: Интеграл-Пресс, 2003.-728 с. - ISBN 5-89602-017-1.
7. Мазунин С.А., Кистанова Н.С., Фролова С.И. Физико-химический анализ. Планирование химического эксперимента. Синтез неорганических соединений: практ. и лаборатор. работы / Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2010. – Ч.1. Двух- и трехкомпонентные водно-солевые системы. – 225 с.
8. Мазунин С.А. Основы физико-химического анализа: учеб. пособие по спецкурсу / Перм. ун-т. Пермь, 2000. Ч.2: Многокомпонентные водно-солевые системы. 212 с.
9. Мазунин С.А. Основы физико-химического анализа: учеб. пособие / С.А. Мазунин, Г.С. Посягин / Перм. у-нт. Пермь, 1999. Ч.1. 143 с.
10. Аносов В.Я. Пособие к практическим занятиям по физико-химическому анализу / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Н.П. Бурмистрова, А.П. Щедрина. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1969.
11. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.А. Фиалков. М.: Наука, 1976.
12. Аносов В.Я. Основные начала физико-химического анализа / В.Я. Аносов, С.А. Погодин. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
13. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии минеральных веществ. Л.: ГХИ, 1954.
14. Древинг В.П. Правило фаз / В.П. Древинг, Я.А. Калашников. М.: Изд-во МГУ, 1964.
15. Кашкаров О.Д. Графические расчеты солевых систем. Л.: ГХИ, 1960.
16. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1940.
17. Мерцлин Р.В. Гетерогенные равновесия / Р.В. Мерцлин, Н.И. Никурашина. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971. Ч.1.
18. Никурашина Н.И. Метод сечений, приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем / Н.И. Никурашина, Р.В. Мерцлин. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969.
19. Новоселова А.В. Гетерогенные равновесия: метод разработки по курсу неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1978. Ч. 1-3.
20. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий: учеб. пособие. М.: Высшая школа, 1980.
21. Перельман Ф.М. Изображение химических систем с любым числом компонентов. М.: Наука, 1965.

Составитель программы: профессор С.А.Мазунин.

Программа одобрена Ученым советом химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета.