

Акционерное общество «Государственный Орден Трудового Красного
Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»

УТВЕРЖДАЮ



Временный генеральный директор

чл.-корр. РАН П.А. Стороженко

«*ЭОС*» *ноябрь* 2018 г

**ПРОГРАММА
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА В АСПИРАНТУРУ
«ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

1. Химия как наука о веществах и их превращениях. Место химии в системе наук. Химия и химическая технология. Сущность процесса химизации. Охрана природы и окружающей среды от загрязнений.
2. Основные законы химии. Закон сохранения массы. Закон постоянства состава. Закон кратных отношений. Закон эквивалентов. Эквивалент. Грамм-эквивалент. Закон объёмных отношений. Закон Авагадро. Закон идеальных газов. Уравнение Клайперона-Менделеева.
3. Строение атома. Ядерная модель атома. Теория строения атома водорода по Бору. Постулаты Бора. Уравнение Де Бройля, Шредингера. Орбиталь. Квантовые числа и их физический смысл, радиальное и угловое распределение электронной плотности. Атомные орбитали (s-, p-, d-, f-АО), их энергии и граничные поверхности. Распределение электронов по АО. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Правило Хунда. Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней. s-, p-, d-, f-элементы.
4. Периодическая система Д.И. Менделеева. Коротко- и длиннопериодный варианты периодической таблицы. Периоды и группы. Порядковый номер элемента в периодической системе заряд ядра. Современная формулировка

- периодического закона, закон Мозли. Зависимость свойств элементов от строения электронных оболочек их атомов. Изменение атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону, электроотрицательности элементов в периодах и группах. Радиоактивность. Использование радиоактивных изотопов в технике. Понятие о ядерных реакциях.
5. Границы периодической системы перспективы открытия новых элементов. Периодичность в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений – оксидов, гидроксидов, галогенидов, сульфидов, карбидов, нитридов и боридов.
 6. Понятие о природе химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химических связей. Ковалентная связь. Метод валентных связей (ВС). Образование ковалентной связи за счет поделенной пары электронов с антипараллельными спинами. Спинвалентность. Свойства ковалентной связи. Гибридизация и гибридные орбитали. s^1p^1 -, s^1p^2 -, s^1p^3 -гибридизация. Форма молекул. Молекулы с кратными связями. Нелокализованная связь. Длина и прочность ковалентной связи. Полярная связь. Дипольный момент связи и молекулы. Ионная связь и её свойства. Понятие о методе молекулярных орбиталей (МО). Связующие и разрыхляющие молекулярные орбитали, последовательность заполнения молекулярных орбиталей. Порядок связи. Межмолекулярное взаимодействие – ориентационное, индукционное и дисперсионное. Водородная связь, её природа.
 7. 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. Строение комплексных соединений. Комплексообразователь. Лиганды. Координационное число. Химические связи в комплексных соединениях. Константа нестойкости. Водородная связь. Межмолекулярное взаимодействие: ориентационное, индукционное и дисперсионное. Применение комплексных соединений в химической технологии, катализе, медицине и экологии.
 8. Кристаллическое состояние вещества. Анизотропия кристаллов. Внутреннее строение кристаллов. Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Объемно-центрированная кубическая (ОЦК), гранецентрированная кубическая (ГЦК), гексагональная плотноупакованная (ГПУ), тетраэдрическая решетка.

9. Энергетика химических реакций. Тепловой эффект реакции. Термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции. Внутренняя энергия. Энтальпия. Стандартная теплота (энтальпия) образования. Закон Гесса. Термохимические расчёты. Понятие об энергии Гиббса или изобарно-изотермическом потенциале. Условие протекания реакции при постоянном давлении и температуре. Стандартная энергия Гиббса образования веществ. Расчёт изменения энергии Гиббса реакции при стандартных условиях (стандартной энергии Гиббса реакции). Понятие об энтропии. Стандартная энтропия веществ. Расчёт изменения энтропии реакции при стандартных условиях (стандартной энтропии реакции). Энтропийный и энтальпийный факторы процесса. Уравнение Карапетьянца.
10. Кинетика химических реакций. Гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость химических реакций. Факторы, влияющие на скорость реакции. Влияние концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс. Константа скорости химической реакции. Скорость гетерогенных реакций. Влияние температуры. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Понятие об активированном комплексе. Катализаторы. Понятие о цепных реакциях.
11. Химическое равновесие. Обратимые химические реакции. Константа химического равновесия. Связь стандартной энергии Гиббса реакции с константой равновесия. Гетерогенные химические равновесия. Принцип Ле Шателье.
12. Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления. Определение степени окисления атомов в молекулах и ионах. Процессы окисления и восстановления. Восстановители и окислители. Изменение степени окисления атомов при окислении и восстановлении. Определение коэффициентов в уравнении окислительно-восстановительных реакций. Метод электронного баланса. Метод ионно-электронного баланса. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций. Реакции диспропорционирования или самоокисления-самовосстановления.
13. Общие свойства растворов. Дисперсные системы. Истинные растворы. Способы выражения концентрации. Сольватация. Растворимость. Растворимость газов в жидкости. Закон Генри. Растворимость твердых веществ в жидкости и жидкости в жидкости. Влияние природы компонентов и температуры на растворимость. Закон распределения. Экстракция. Разбавленные растворы неэлектролитов. Давление насыщенного пара над чистым растворителем и раствором. Закон Рауля.

Повышение температуры кипения и понижения температуры замерзания раствора. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.

14. Теория электролитической диссоциации. Диссоциация кислот, оснований, солей. Ступенчатая диссоциация. Изотонический коэффициент. Математическое выражение законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов. Степень диссоциации, и её связь с изотоническим коэффициентом. Классификация электролитов. Слабые электролиты. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда. Сильные электролиты. Кажущаяся степень диссоциации. Понятие об активности. Реакции обмена в растворах электролитов и условия их протекания. Произведение растворимости. Выпадение и растворение осадков электролитов. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели. Индикаторы. Гидролиз солей. Ступенчатый гидролиз. Константа и степень гидролиза.
15. Электрохимические реакции. Образование двойного электрического слоя и возникновение скачка потенциала на границе металл-раствор электролита. Водородный электрод. Электродный потенциал. Равновесный электродный потенциал. Стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Электродный потенциал металла в растворе его соли. Окислительно-восстановительный электрод и его электродный потенциал. Определение направления окислительно-восстановительных реакций. Теория гальванического элемента. Элемент Даниэля-Якоби. Электродвижущая сила гальванического элемента. Процессы, протекающие на электродах при работе гальванического элемента.
16. Электролиз. Электролиз с нерастворимыми анодами. Электролиз расплавов. Электролиз водных растворов электролитов. Последовательность разряда на катоде катионов металлов, ионов водорода и молекул воды. Последовательность разряда на аноде анионов и молекул воды. Электролиз с растворимыми анодами. Закон Фарадея. Выход по току. Получение металлов из расплавов и водных растворов. Аккумуляторы. Процессы при зарядке и разрядке свинцовых аккумуляторов.
17. Коррозия. Химическая коррозия. Газовая коррозия. Электро-химическая коррозия. Анодный и катодный процессы. Влияние рН-среды на скорость коррозии. Ингибиторы. Методы защиты от коррозии. Покрытия. Протекторная защита. Электрозащита.
18. Водород. Особое положение водорода в периодической системе. Нахождение в природе. Получение. Физические и химические свойства. Изотопы водорода. Орто- и параводород. Восстановительные свойства

водорода. Гидриды, их общая характеристика. Гидриды непереходных и переходных металлов. Использование гидридов как источников водорода. Водород – перспективное топливо.

19. s-Элементы 1 (IA) и 2 (IIA) групп. Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). Щелочноземельные металлы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). Общая характеристика элементов. Природные соединения и методы получения. Оксиды, гидроксиды, пероксиды, нитриды, карбиды. Гидриды, их получение, применение. Гидролиз гидридов. Взаимодействие металлов 1 и 2 групп с водой и кислотами. Жесткость воды и способы её устранения. Отличие свойств соединений бериллия и щелочноземельных металлов.
20. p-Элементы 13 группы (IIIA): подгруппа бора (B, Al, Ga, In, Tl). Бор. Общая характеристика. Нахождение в природе. Получение и применение. Гидриды бора, их получение и свойства, химическая связь в бороводородах. Соединение с металлами. Карбид бора. Боразон, боразол, карборан; химическая связь, строение молекул и свойства. Галогениды бора. Борный ангидрид, борные кислоты. Фторбораты, гидридобораты, оксобораты, их свойства, получение и применение. Алюминий. Электронное строение атомов. Оксид, гидроксид, алюминаты. Нахождение алюминия в природе, получение, применение и свойства. Алюмосиликаты. Квасцы. Алюмотермия. Работы Н.Н. Бекетова. Гидрид и гидридоалюминаты, их получение, свойства и применение. Гидридоборат алюминия. Алазан, алазен, алазин и алазол – аналоги углеводов. Галлий, индий, таллий. Общая характеристика элементов. Сопоставление их свойств со свойствами алюминия. Оксиды и гидроксиды, их свойства. Общая характеристика солей, химическая связь в них, растворимость и гидролизуемость. Сравнение свойств соединений галлия, индия и таллия со свойствами соединений алюминия. Особенности химии таллия. Термодинамическая устойчивость соединений таллия в разных степенях окисления.
21. Металлы 3 группы (IIIB): подгруппа скандия (Sc, Y, La). Электронное строение атомов и степени окисления. Оксиды и гидроксиды. Взаимодействие с водой и кислотами. Нахождение в природе, получение и применение в технике.
22. Металлы 4 группы (IVB): подгруппа титана (Ti, Zr, Hf). Электронное строение атомов и степени окисления. Взаимодействие с кислотами. Оксиды и гидроксиды. Соединения титанила и цирконила. Галиды. Гидриды. Карбиды, нитриды. Нахождение в природе и получение титана, ферротитана, циркония. Очистка. Применение в технике.

23. Металлы 5 группы (VB): подгруппа ванадия (V, Nb, Ta). Электронное строение атомов и степени окисления. Оксиды и гидроксиды. Ванадаты. Соединения ванадила. Карбиды, нитриды. Взаимодействие с кислотами. Нахождение в природе. Получение ванадия, феррованадия, ниобия и тантала. Очистка ванадия. Применение в технике.
24. Металлы 6 группы (VIB): подгруппа хрома (Cr, Mo, W). Электронное строение атомов и степени окисления. Взаимодействие с кислотами. Оксиды и гидроксиды. Хромовая и двухромовая кислота. Хроматы и дихроматы. Молибденовая и вольфрамовая кислоты. Молибдаты и вольфраматы. Карбиды, нитриды. Нахождение в природе. Получение хрома, феррохрома, молибдена, вольфрама и ферровольфрама. Очистка. Применение в технике.
25. Металлы 7 группы (VIIB): подгруппа марганца (Mn, Tc, Re). Электронное строение атомов и степени окисления. Взаимодействие с кислотами. Оксиды марганца. Манганиты, манганаты, перманганаты. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца. Оксид рения. Рениевая кислота. Перренаты. Нахождение в природе. Получение марганца, ферромарганца и рения. Применение в технике.
26. Металл 8 группы (VIIIB): железо (Fe). Электронное строение атомов и степени окисления. Взаимодействие с кислотами. Оксиды и гидроксиды. Ферриты, ферраты. Карбиды, нитриды. Комплексные соединения. Карбонилы. Амино- и цианокомплексы. Нахождение в природе. Получение чугуна. Доменный процесс. Получение стали. Конверторный и мартеновский процессы. Получение железа. Очистка. Применение в технике. Металлы 9 и 10 группы (VIIIB): подгруппы кобальта (Co, Rh, Ir) и никеля (Ni, Pd, Pt). Нахождение в природе. Очистка. Применение в технике. Платиновые металлы. Электронное строение атомов и степени окисления. Взаимодействие с кислотами. Хлориды. Оксиды. Применение в технике.
27. Металлы 11 группы (IB): подгруппа меди (Cu, Ag, Au). Электронное строение атомов и степени окисления. Взаимодействие с кислотами. Оксиды и гидроксиды. Купраты, аураты. Комплексные соединения. Нахождение в природе и получение. Очистка. Применение в технике.
28. Металлы 12 группы (IIB): подгруппа цинка (Zn, Cd, Hg). Электронное строение атомов и степени окисления. Оксиды и гидроксиды. Цинкаты. Взаимодействие с кислотами и щелочами. Комплексные соединения. Амино- и цианокомплексы. Нахождение в природе и получение. Очистка. Применение в технике.

29. f-Элементы 3 (III) группы. Лантаноиды и актиноиды. Общая характеристика f-элементов. Особенности строения электронных оболочек атомов. Лантаноидное и актиноидное сжатие. Степени окисления. Важнейшие физические и химические свойства металлов. Оксиды, гидроксиды, галогениды лантаноидов и актиноидов. Уранаты и диураната. Комплексные соединения. Сопоставление химических свойств соединений актиноидов и лантаноидов. Применение лантаноидов и актиноидов и их соединений.
30. Группа 14 (IVA): подгруппа углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb). Углерод. Аллотропные формы углерода. Углерод в природе. Виды топлива. Фуллерены и их производные. Нанотрубки. Окись углерода и карбонилы металлов. Цианистый водород и цианиды. Фосген, сероуглерод, карбамид, тиокарбонаты, перкарбонаты, их свойства, получение и применение. Кремний. Аллотропия кремния. Нахождение в природе, методы получения. Силициды и их классификация. Оксид, ситаллы, фторсиликаты. Кремнийорганические соединения. Мономеры, полимеры. Методы получения и применения в технике. Германий. Олово. Свинец.
31. Группа 15 (VA): подгруппа азота (N, P, As, Sb, Bi). Азот. Получение, свойства и применение. Оксиды азота. Азотная кислота и её получение. Соли азотной кислоты. Соли аммония. Аммиак, жидкий аммиак как растворитель. Гидразин, гидроксилламин. Фосфор. Общая характеристика. Аллотропические модификации, их строение и свойства. Фосфиды металлов, их получение и свойства. Фосфин, его получение и свойства, химическая связь и строение молекулы. Реакции присоединения. Ион фосфония, структура и химическая связь. Соли фосфония. Оксиды фосфора (III, V), их получение, строение и свойства. Кислородные кислоты, способы их получения, строение и свойства. Соли фосфорных кислот, растворимость и гидролизуемость. Применение простых веществ и соединений элементов 15 (VA) группы. Удобрения.
32. Элементы 16-й группы (VIA): халькогены, подгруппа кислорода (O, S, Se, Te, Po). Аллотропные модификации кислорода. Отличие кислорода от других халькогенов. Сера. Общая характеристика. Нахождение в природе и получение. Физические свойства серы аллотропия серы. Химические свойства серы. Степени окисления. Соединения серы с водородом. Сероводород. Методы его получения и свойства. Полисульфиды. Общая характеристика соединений серы с галогенами. Кислородные соединения серы. Монооксид серы. Сульфоксиловная кислота и её соли. Диоксид серы, его получение и свойства. Тиосульфаты. Серный ангидрид, его получение и свойства. Серная кислота. Свойства серной кислоты, строение её

молекулы. Действие серной кислоты на металлы. Применение серной кислоты для изготовления удобрений. Соли серной кислоты (гидросульфаты, сульфаты). Олеум и пиросерная кислота. Пиросульфаты. Селен, теллур, полоний. Общая характеристика. Степени окисления. Нахождение в природе. Получение. Аллотропия. Водородные соединения селена и теллура и их свойства. Сопоставление их свойств со свойствами водородных соединений серы.

33. Элементы 17-й группы (VIIA): галогены (F, Cl, Br, I, At). Общая характеристика галогенов. Нахождение в природе. Способы получения. Физические и химические свойства. Закономерность изменения свойств галогеноводородных кислот в группе. Химическая связь в молекулах. Объяснение малой энергии связи в молекуле фтора. Сопоставление физических свойств и химической активности свободных галогенов. Водородные соединения галогенов, их получение и применение. Химическая связь в них и их свойства. Ассоциация молекул фтористого водорода. Галогениды. Нахождение в природе. Пути использования. Кислородные соединения галогенов и их соли. Принципиальная возможность их из элементов. Взаимодействие галогенов с водой и щелочами. Фтористый кислород. Применение галогенов и их соединений

Общие представления о физических методах исследования в неорганической химии.

1. Дифракционные методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, нейтронография, электронография.
2. Спектральные методы исследования: электронные спектры в видимой и УФ-области. Колебательная спектроскопия – ИК- и комбинационного рассеяния. Спектроскопия ЭПР, ЯМР, ЯКР и γ -резонансные. EXAFS-спектроскопия. Спектроскопия циркулярного дихроизма.
3. Исследования электропроводности и магнитной восприимчивости. Исследование дипольных моментов. Импеданс-спектроскопия.
4. Оптическая и электронная микроскопия. Локальный рентгеноспектральный анализ.
5. Термогравиметрия и масс-спектрометрия
6. Исследование поверхности методами рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии, оже-спектроскопии и т.п.

Основная литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 3-е изд. М.: Высшая школа, 1998.

2. Карапетьянц М. Х., Дракина С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2001.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. 1-3. М.: Мир, 1969.
4. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. М.: Мир, 1997.
5. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Т. 1, 2. М.: Химия, 2001.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.

Дополнительная литература

1. Некрасов Б.В. Учебник общей химии. М.: Химия, 1981.
2. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1973.
3. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974.
4. Карапетьянц М. Х., Дракина С.И. Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978.
5. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975.
6. Драго А. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1985.