

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«КУЗБАССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Т.Ф. ГОРБАЧЕВА»**

УТВЕРЖДАЮ

Председатель приёмной комиссии

А.Н. Яковлев

« 10 » 12 20 25 г.

Председатель экзаменационной
комиссии

К.С. Костиков

« 10 » 12 20 25 г.

ПРОГРАММА

вступительных испытаний для поступающих в аспирантуру
по научной специальности
1.4.1. Неорганическая химия

1. Общие положения

1.1. Общие требования

1.1. Программа вступительного испытания по специальной дисциплине, соответствующей научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия, разработана на основании паспорта специальности и одобрена на заседании кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов.

1.2. Вступительные испытания для поступающих в аспирантуру проводятся с целью определения степени готовности поступающего к освоению основной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

1.3. Для всех поступающих, обязательным является прохождение вступительного испытания в письменной форме. Экзамен проводится с использованием перечня вопросов, которые разрабатываются профилирующей кафедрой на основе данной программы, и утверждаются председателем приемной комиссии.

1.4. Каждый экзаменационный билет содержит два вопроса, на которые необходимо дать развернутые и полные ответы. Письменные ответы делаются в произвольной форме.

1.5. Результаты вступительного испытания оцениваются по 100-балльной шкале. Общее количество баллов распределяется следующим образом: каждый вопрос – не более 50 баллов. Минимальный пороговый балл для прохождения вступительного испытания в письменной форме составляет 50 баллов.

2. Перечень экзаменационных вопросов

2.1. Фундаментальные основы неорганической химии

2.1.1. Периодический закон Д.И. Менделеева и строение атома.

Химическая связь

Основные представления о строении атома. Квантовые числа, радиальное и угловое распределение электронной плотности. Атомные орбитали (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-АО), их энергии. Распределение электронов по АО. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Правило Хунда. Современная формулировка периодического закона, структура периодической системы. Периоды и группы.

Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности.

Периодичности в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений — оксидов, гидроксидов, гидридов, галогенидов, сульфидов, карбидов, нитридов и боридов.

Понятие о природе химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химической связи.

Основные положения метода валентных связей (МВС). Гибридизация орбиталей. Направленность, насыщаемость и поляризуемость ковалентной связи.

Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Двухцентровые двухэлектронные молекулярные орбитали. Энергетические диаграммы МО гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул. Энергия ионизации, магнитные и оптические свойства молекул.

Ионная связь. Ионная модель строения кристаллов, образование ионных кристаллов как результат ненаправленности и ненасыщаемости ион-ионных взаимодействий. Ионный радиус. Основные типы кристаллических структур.

Межмолекулярное взаимодействие – ориентационное, индукционное и дисперсионное. Водородная связь, ее природа.

2.1.2. Координационные соединения

Основные понятия координационной теории. Типы комплексных соединений по классификации лигандов, заряду координационной сферы, числу центральных атомов. Номенклатура комплексных соединений. Изомерия комплексных соединений.

Образование координационных соединений в рамках ионной модели и представлений Льюиса. Теория мягких и жестких кислот и оснований Пирсона, уравнение Драго—Вейланда. Устойчивость комплексов в растворах и основные факторы, ее определяющие. Константы устойчивости комплексов. Лабильность и инертность.

Природа химической связи в комплексных соединениях. Основные положения теории кристаллического поля (ТКП). Спектрохимический ряд лигандов.

Энергетическая диаграмма МО комплексных соединений. Построение групповых орбиталей и их взаимодействие с орбиталями центрального атома, донорные и акцепторные лиганды.

Механизмы реакций комплексных соединений. Реакции замещения, отщепления и присоединения лиганда, окислительно-восстановительные реакции. Взаимное влияние лигандов в координационной сфере.

Применение комплексных соединений в химической технологии, катализе, медицине и экологии.

2.1.3. Основные законы химической термодинамики. Кинетика химических реакций.

Основные понятия и задачи химической термодинамики как науки о превращениях энергии при протекании химических реакций. 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. Закон Гесса. Энергии химических связей. Теплоемкость, уравнение Кирхгофа.

Обратимые и необратимые процессы. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее физический смысл, уравнение Больцмана. Стандартная энтропия. Зависимость энтропии от параметров состояния. Энергия Гиббса. Направление химических процессов, критерии самопроизвольного протекания реакций в изолированных и открытых системах. Химический потенциал. Условие химического равновесия, константа равновесия. Изотерма химической реакции. Фазовые равновесия, число степеней свободы, правило фаз Гиббса. Фазовые диаграммы одно- и двухкомпонентных систем.

Скорость химической реакции, ее зависимости от природы и концентрации реагентов, температуры. Порядок реакции. Константы скорости и ее зависимость от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и понятие об активированном комплексе. Обратимые реакции. Закон действующих масс. Влияние катализатора на скорость реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ.

2.1.4. Электролитическая диссоциация. Растворы.

Современные представления о природе растворов. Особенности жидких растворов. Порядок в жидкостях, структура воды и водных растворов. Специфика реакций в водных и неводных растворах.

Теория электролитической диссоциации. Ионное произведение воды и его зависимость от температуры. Водородный показатель pH, шкала pH. Кислоты и основания. Протолитическая теория Бренстеда—Лоури. Сопряженные кислоты и основания. Гидролиз. Современные взгляды на природу кислот и оснований.

Сильные и слабые электролиты. Зависимость степени электролитической диссоциации от концентрации, температуры, природы растворителя, посторонних электролитов. Закон разбавления Оствальда.

Произведение растворимости. Динамическое равновесие в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов и факторы, его смещающие.

Электрохимические свойства растворов. Сопряженные окислительно-восстановительные пары. Электродный потенциал. Окислительно-восстановительные реакции и их направление. Уравнение Нернста. Электролиз.

Закон Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия, осмос.

2.2. Химия элементов

2.2.1. Химия s-элементов

Положение s-элементов в Периодической системе, особенности электронной конфигурации. Характерные степени окисления.

Водород. Особое положение водорода в Периодической системе. Изотопы водорода. Орто- и пара-водород. Методы получения водорода. Физико-химические свойства водорода. Гидриды и их классификация. Окислительно-восстановительные свойства водорода. Вода – строение молекулы и структура жидкого состояния. Структура льда, клатраты. Пероксид водорода, его получение, строение и окислительно-восстановительные свойства.

Элементы группы IA. Общая характеристика группы. Основные классы химических соединений – получение и свойства. Нерастворимые соли. Особенности химии лития. Применение щелочных металлов и их соединений.

Элементы группы IIA. Общая характеристика группы. Основные классы химических соединений – получение и свойства. Особенности комплексообразования s-металлов. Особенности химии бериллия, магния и радия. Сходство химии бериллия и лития. Применение бериллия, щелочно-земельных металлов и их соединений.

2.2.2. Химия p-элементов

Положение p-элементов в Периодической системе. Особенности электронной конфигурации. Характерные степени окисления. Металлы, неметаллы, металлоиды среди p-элементов. Закономерности в изменении свойств во 2 и 3 периодах.

Элементы группы IIIA. Общая характеристика группы. Особенности химии бора. Бороводороды, комплексные гидробораты, кластерные соединения бора, боразол, нитрид бора: особенности их строения и свойств.

Оксид алюминия. Алюминаты и гидроксоалюминаты. Галогениды алюминия. Комплексные соединения алюминия. Сплавы алюминия. Алюотермия. Амфотерность оксидов галлия, индия и таллия. Особенности химии Tl(I). Применение бора, алюминия, галлия, индия и таллия и их соединений.

Элементы группы IVA. Общая характеристика группы. Особенности химии аллотропных модификаций углерода. Фуллерены и их производные. Нанотрубки. Карбиды металлов. Синильная кислота, цианиды, дициан. Рода-

натоводородная кислота и роданиды. Сероуглерод. Фреоны и их применение. Оксиды углерода. Карбонилы. Карбонаты.

Оксиды кремния, германия, олова и свинца. Кварц и его полиморфные модификации. Кремниевая кислота и силикаты. Галогениды. Кремнефтористоводородная кислота. Карбид кремния. Комплексные соединения олова и свинца. Применение простых веществ и соединений элементов группы IVA. Понятие о полупроводниках. Свинцовый аккумулятор.

Элементы группы VA. Общая характеристика группы. Закономерности образования и прочность простых и кратных связей в группе. Особенности химии азота. Проблема связывания молекулярного азота. Особенности аллотропных модификаций фосфора.

Гидриды элементов группы VA: получение, строение молекул, свойства. Соли аммония. Жидкий аммиак как растворитель. Гидразин, гидроксиламин, азотистоводородная кислота. Галогениды элементов группы VA, получение и гидролиз.

Кислородные соединения азота. Особенности химии NO и NO₂. Азотная, азотистая кислоты и их соли: получение, свойства и окислительно-восстановительная способность. Диаграмма Фроста для соединений азота.

Кислородные соединения фосфора: оксиды, кислоты и их соли. Сравнение свойств кислот фосфора в разных степенях окисления. Конденсированные фосфорные кислоты и полифосфаты. Оксиды мышьяка, сурьмы и висмута, кислородсодержащие кислоты мышьяка и сурьмы и их соли. Сравнение силы кислот в группе. Сульфиды и тиосоли.

Применение простых веществ и соединений элементов VA группы. Удобрения.

Элементы группы VIA. Общая характеристика группы. Особенности химии кислорода. Строение молекулы кислорода, объяснение ее парамагнетизма. Озон и озониды. Аллотропные модификации серы и их строение.

Классификация оксидов. Простые и сложные оксиды, нестехиометрия оксидов. Гидроксиды и кислоты. Пероксиды, супероксиды.

Сероводород и сульфиды. Полисульфиды. Сульфаны. Оксиды серы, кислоты и их соли. Политионовые кислоты и политионаты. Кислородные соединения селена и теллура. Сравнение силы, устойчивости и окислительно-восстановительных свойств кислородных кислот в группе.

Галогениды серы, селена и теллура.

Применение простых веществ и соединений элементов VIA группы.

Элементы группы VIIA. Общая характеристика группы. Особенности химии фтора и астата. Окислительные свойства галогенов. Взаимодействие галогенов с водой.

Галогеноводороды. Получение, свойства. Закономерность изменения свойств галогеноводородных кислот в группе. Классификация галогенидов. Межгалогенные соединения: строение и свойства.

Кислородные соединения галогенов. Особенности оксидов хлора. Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли. Сопоставление силы, устой-

чивости и окислительно-восстановительных свойств кислородных кислот галогенов, диаграмма Фроста для галогенов.

Применение галогенов и их соединений.

Элементы группы VIIA. Общая характеристика группы. Соединения благородных газов и природа химической связи в них. Гидраты благородных газов. Фториды и кислородные соединения благородных газов. Применение благородных газов.

2.2.3. Химия d-элементов

Положение d-элементов в Периодической системе. Электронное строение и основные степени окисления. Способность d-элементов к комплексообразованию. Закономерности изменения свойств d-металлов в 4, 5 и 6 периодах. Природа d-сжатия и ее следствия.

Элементы группы IIIB. Общая характеристика группы. Оксиды, гидроксиды и фториды металлов IIIB группы – получение и свойства. Комплексные соединения. Сопоставление химии элементов IIIA и IIIB групп. Применение металлов и их соединений.

Элементы группы IVB. Общая характеристика группы. Оксиды и гидроксиды титана и циркония. Титанаты и цирконаты. Соли титанила и цирконила. Галогениды. Способность к комплексообразованию. Закономерности в стабильности различных степеней окисления. Влияние лантаноидного сжатия на свойства гафния. Сопоставление металлов IVA и IVB групп. Применение титана и циркония и их соединений.

Элементы группы VB. Общая характеристика группы. Оксиды и галогениды. Ванадаты, ниобаты и танталаты. Способность к комплексообразованию и образованию кластеров. Закономерности в стабильности различных степеней окисления. Диаграмма Фроста для соединений ванадия. Сопоставление свойств соединений ванадия(V) и фосфора (V). Применение ванадия, ниобия и тантала и их соединений.

Элементы группы VIB. Общая характеристика группы. Оксиды, галогениды и сульфиды. Сравнение свойств хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот и их солей. Особенности комплексообразования. Кластеры. Бронзы. Поликислоты и их соли. Пероксиды. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома, закономерности в стабильности различных степеней окисления. Сопоставление химии элементов VIA и VIB групп. Применение хрома, молибдена и вольфрама и их соединений.

Элементы группы VIIB. Общая характеристика группы. Кислородные соединения марганца, их кислотнo-основные и окислительно-восстановительные свойства, диаграмма Фроста для соединений марганца. Стабильность соединений марганца в различных степенях окисления. Особенности химии технеция и рения. Рениевая кислота и перренаты. Сопоставление химии элементов VIIA и VIIB групп. Применение марганца и рения.

Элементы группы VIIIB. Общая характеристика группы. Обоснование разделения элементов на семейства железа и платиновые металлы.

Семейство железа: получение и физико-химические свойства железа, кобальта и никеля. Оксиды и гидроксиды, галогениды и сульфиды Соедине-

ния железа, кобальта и никеля в высших степенях окисления. Комплексные соединения, особенности комплексов с d^6 -конфигурацией центрального атома. Коррозия железа и борьба с ней. Применение железа, кобальта и никеля.

Платиновые металлы: основные классы комплексных соединений платиновых металлов. Оксиды и галогениды платиновых соединений. Применение платиновых металлов.

Элементы группы IB. Общая характеристика группы. Оксиды, гидроксиды и галогениды. Изменение в устойчивости степеней окисления элементов в группе. Комплексные соединения. Сопоставление элементов IA и IB групп. Применение меди, серебра и золота.

Элементы группы IIB. Общая характеристика группы. Особенности подгруппы цинка в качестве промежуточной между переходными и непере-ходными металлами. Оксиды, гидроксиды, галогениды и сульфиды. Амальгамы. Особенности соединений ртути в степени окисления +1. Способность к комплексообразованию и основные типы комплексов цинка, кадмия и ртути. Сопоставление элементов IIA и IIB групп. Применение цинка, кадмия и ртути.

2.2.4. Химия f -элементов

Общая характеристика f -элементов. Особенности строения электронных оболочек атомов. Лантанидное и актиноидное сжатие. Сходство и различие лантаноидов и актиноидов. Внутренняя периодичность в семействах лантаноидов и актиноидов.

Семейство лантаноидов. Методы получения, разделения и физико-химические свойства металлов. Степени окисления элементов и закономерности их изменения в ряду. Основные классы химических соединений – получение и свойства. Комплексные соединения лантаноидов. Особенности химии церия и европия. Сопоставление d - и f -элементов III группы. Применение лантаноидов.

Семейство актиноидов. Обоснование актиноидной теории. Методы получения и физико-химические свойства актиноидов. Особенности разделения актиноидов. Степени окисления актиноидов и закономерности их изменения в ряду. Основные классы химических соединений актиноидов – получение и свойства. Комплексные соединения актиноидов. Особенности химии тория и урана. Сопоставление актиноидов с d -элементами 6-го периода. Применение актиноидов и их соединений. Перспективы синтеза трансактиноидов.

2.2.5. Методы исследования неорганических веществ

Дифракционные методы исследования: рентгенофазовый и рентгено-структурный анализы, нейтронография, электронография.

Спектральные методы исследования: электронные спектры в видимой и УФ-области. Колебательная спектроскопия – ИК – и комбинационного рассеяния. Спектроскопия ЭПР, ЯМР – спектроскопия.

Исследования электропроводности и магнитной восприимчивости. Исследования дипольных моментов. Импеданс-спектроскопия.

Термогравиметрия и масс-спектрометрия.

3. Литература

3.1. Основная литература

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Лань, 2020
2. Гончаров Е. Г. Краткий курс теоретической неорганической химии. – М.: Лань, 2017
3. Росин И. В. Общая и неорганическая химия в 3 т. – М.: Издательство Юрайт, 2020.
4. Суворов А. В.; Никольский А. Б. Общая и неорганическая химия в 2 т. – М.: Издательство Юрайт, 2019.
5. А.В. Шевельков, А.А. Дроздов, М.Е. Тамм. Неорганическая химия. М.: Лаборатория знаний. 2021

3.2. Дополнительная литература

6. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Т. Г. Аминов [и др.] под общей ред. В. М. Таланова, Т. М. Житного. – Ростов н/Д: Феникс, 2008. – 411 с.
7. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ/ Лидин Р. А, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина – М.: КолосС, 2008. – 480 с.
8. Лидин, Р. А. Справочник по общей и неорганической химии. – 2-е изд., и пр. и доп. – М.: КолосС, 2008. – 350 с.
9. Субботина, Н. А. Демонстрационные опыты по неорганической химии: учеб. пособие для вузов / Н. А. Субботина, В. А. Алешин, К. О. Знаменков. – М.: Академия, 2008. – 288 с.
10. Новиков, Г. И. Общая и экспериментальная химия. / Г. И. Новиков, И. М. Жарский. – Минск : Современная шк., 2007. – 832 с.
11. Вольхин, В. В. Общая химия. Специальный курс: учеб. пособие для вузов. – СПб.: ЛАНЬ, 2008. – 448 с.
12. Вольхин, В. В. Общая химия. Основной курс: учеб. пособие для вузов. – СПб.: ЛАНЬ, 2008. – 464 с.
13. Неорганическая химия: Биогенные и абиогенные элементы: учеб. пособие для вузов. – под. ред. В. В. Егорова – СПб.: ЛАНЬ, 2009. – 320 с.