

«УТВЕРЖДАЮ»

Декан химического ф-та МГУ

В.В. Лунин

Программа курса

«Неорганическая химия»

для поступающих в аспирантуру

**на кафедру общей химии
химического факультета МГУ**

Программу разработали:

- д.х.н., профессор С.Ф. Дунаев
- д.х.н., профессор А.В. Яценко

2014

Пояснительная записка

Программа по неорганической химии для поступающих в аспирантуру на кафедру общей химии учитывает специализацию кафедры, которая связана с исследованиями в области неорганических металлических, керамических и композиционных материалов, а также с экологией. Поэтому она базируется на курсе неорганической химии, преподаваемом на химическом факультете Московского университета, но, вместе с тем, включает разделы физической и аналитической химии, кристаллохимии, химии и физики твердого тела, а также спецкурсов, которые изучают студенты, специализирующиеся на кафедре.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Стехиометрические законы. Химическое вещество. Строгость закона сохранения массы в химических превращениях. Современное понимание закона постоянства состава. Нестехиометрические соединения. Дальтонида 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. Граница Цинтля.

Химическая связь. Определение понятия. Природа химической связи. Характеристики связи: энергия, длина, полярность (порядки величин). Волновая функция молекулы. Молекулярные орбитали (МО). Приближение МО-ЛКАО. Качественное рассмотрение

образования МО в результате перекрывания АО. Типы перекрывания АО: σ , π , δ . Примеры образования МО в результате перекрывания по этим типам. Нулевое перекрывание МО. Строение связывающих, несвязывающих и антисвязывающих (разрыхляющих) МО. Энергетические диаграммы МО. Построение энергетических диаграмм МО двухатомных молекул и ионов. Заполнение МО электронами. Предсказание свойств молекул по диаграммам МО: магнетизм, кратность связи. Принципы построения энергетических диаграмм МО многоатомных молекул: CH_4 , NH_3 , H_2O .

Описание электронного строения веществ методом валентных связей. Гибридизация орбиталей. Делокализация электронных пар. Геометрическое строение молекул и их полярность.

Комплексные (координационные) соединения. Комплексная частица, комплексообразователь, лиганд, координационное число, координационный полиэдр. Природа связи в комплексных соединениях. Типичные лиганды и комплексообразователи. Отличие комплексных соединений от двойных солей. Координационные полимеры. Изомерия комплексных соединений. Образование комплексных соединений в растворах. Константы образования и константы устойчивости комплексных частиц. Описание строения комплексных частиц по методу МО-ЛКАО. Лиганды сильного и слабого поля. Высоко- и низкоспиновые комплексы. Полидентатные лиганды, хелатный и макроциклический эффекты. Инертные и лабильные комплексы. Комплексы с лигандами π -акцепторного типа, π -комплексы.

Интерметаллические соединения (ИМС). Структурные типы ИМС. Факторы, определяющие состав и структуру ИМС (электрохимический, размерный, электронная концентрация). Валентные соединения. Соединения Курнакова, фазы Лавеса, электронные соединения. Свойства ИМС и их связь со структурой (магнитные свойства, мягкие и жесткие сверхпроводники, Кондо-эффект). Взаимодействие бинарных ИМС.

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

ва 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. Типы термодинамических систем. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия реакции. Энтальпия образования вещества. Энтальпия сгорания вещества. Энтальпия связи. Термодинамическая вероятность. Энтропия. Типичные процессы, сопровождающиеся увеличением и уменьшением энтропии.

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Движущая сила химического превращения. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца. Стандартное состояние вещества. Термодинамическая активность вещества в многокомпонентной системе. Коэффициент активности. Расчет термодинамических параметров систем в состояниях, сильно отличающихся от стандартного.

Химическое равновесие. Стабильное и метастабильное состояние. Условия и возможность достижения равновесия: скорость реакции, количество вещества, изолированность системы. Константа равновесия химической реакции в гомогенных и гетерогенных системах, термодинамический вывод. Концентрационная и термодинамическая константы равновесия. Условие равновесного сосуществования фаз. Изменение свободной энергии при переходе вещества из одной фазы в другую. Коэффициент распределения вещества между фазами. Экстракция.

Смещение химического равновесия, принцип Ле Шателье в применении к химическим системам. Транспортные реакции.

Скорость химической реакции. Определение понятия для гомогенных и гетерогенных систем и экспериментальные методы измерения. Основной закон (постулат) хи-

мической кинетики. Элементарные и сложные реакции, механизм сложной реакции. Молекулярность и порядок реакции. Последовательные, параллельные, цепные и сопряженные реакции, их кинетические модели. Переходные и промежуточные состояния. Влияние температуры на скорость химической реакции, основные положения теории активных столкновений и теории активированного комплекса. Особенности гетерогенных реакций. Основы кинетики твердофазных реакций.

Катализ. Промоторы, каталитические яды. Важнейшие примеры промышленных каталитических процессов. Ингибирование.

Кинетический аспект и кинетические условия химического равновесия. Обратимые, необратимые и практически необратимые реакции. Условия обратимости. Кинетическое обоснование принципа Ле Шателье.

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

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Типы диаграмм состояния. Связь диаграмм «состав-свойство» с типом диаграммы состояния. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной – в твердом. 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. Образование и строение мицелл на примере золей кремниевой кислоты и гидроксида железа(III). 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.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Водород. Строение атома, изотопы, их свойства. Получение водорода в промышленности, его физические и химические свойства. Гидриды металлов ионного и металлического типа. Водородные соединения неметаллов, их кислотно-основные свойства. Применение водорода. Топливные элементы.

Галогены. Строение молекул, диаграммы МО. Физические и химические свойства простых веществ. Галогеноводороды. Строение и характеристики молекул. Химические свойства галогеноводородов и их водных растворов. Особенности фтороводорода и плавиковой кислоты. Галогениды металлов и неметаллов: типы связи и свойства веществ. Галогенид-ионы как лиганды. Межгалогенные соединения. Полигалогенид-

ионы, характер химической связи в них. Оксиды и оксокислоты галогенов, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

Элементы 16 группы. Кислород и озон, строение молекул. Их физические и химические свойства. Получение и применение озона. Значение озона для Земли. Оксиды, пероксиды, супероксиды и озониды. Вода: строение молекулы, физические и химические свойства вещества. "Аномальность" свойств воды. Кристаллогидраты. Клатраты.

Сера. Диаграмма состояния серы. Физические и химические свойства простого вещества. Сероводород, его свойства. Сульфиды, полисульфиды, полисульфаны. Оксиды серы. Возникновение кислотных дождей. Сернистая и серная кислоты, их соли. Промышленное получение серной кислоты. Полисерные кислоты, тиосерная кислота, политионовые кислоты и их соли. Пероксосерные кислоты и пероксосульфаты. Галогениды и оксогалогениды серы.

Селен и теллур. Свойства простых веществ. Селениды и теллуриды. Оксиды и оксокислоты селена и теллура.

Элементы 15 группы. Азот, строение молекулы и причина химической инертности. Физические и химические свойства азота. Нитриды переходных и непереходных металлов. Аммиак и гидразин, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Промышленное получение аммиака. Соли аммония. Гидроксиламин. Азотистоводородная кислота и ее соли. Оксиды азота: строение молекул, физические и химические свойства веществ. Молекула NO как лиганд. Соли нитрозила. Экологическая роль оксидов азота. Азотная и азотистая кислоты, их соли. Получение азотной кислоты в промышленности. Галогениды азота.

Фосфор. Полиморфные формы простого вещества, их строение, физические и химические свойства. Фосфиды. Фосфин. Галогениды фосфора. Оксиды фосфора, их строение. Кислородсодержащие кислоты фосфора. Орто-, мета-, пиро- и полифосфорные кислоты, их соли. Гидролиз АТФ как основа энергетики клетки.

Мышьяк, сурьма и висмут. Физические и химические свойства простых веществ, их строение. Сплавы сурьмы и висмута. Типичные степени окисления. Галогениды и сульфиды. Оксиды и гидроксиды, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Арсениды металлов.

Элементы 14 группы. Углерод. Полиморфные формы простого вещества, их физические и химические свойства. Активированный уголь, получение и применение. Условия образования алмазов. Строение графита и особенности его свойств. Графитиды.

Фуллерены. Углеродные нанотрубки. Графен. Металлоподобные, ковалентные и солеобразные карбиды, метаниды и ацетилениды. Метан, его химические свойства и нахождение в природе. Оксиды углерода. Молекула СО как лиганд. Угольная кислота и ее соли. Получение соды. Галогениды углерода. Дициан. Циановодородная, циановая и тиоциановая кислоты, их анионы как лиганды.

Кремний, физические и химические свойства. Силан. Силициды. Нитрид кремния. Галогениды кремния. Получение кремния высокой чистоты. Оксиды кремния. Кристаллические модификации кремнезема, кварцевое стекло. Кремниевые кислоты и их соли. Силикаты как важнейшие минералы, строение силикатов. Силикагель. Стекло. Силикатный цемент, его получение и реакция с водой.

Германий, свойства простого вещества. Диоксид германия, германиевая кислота и германаты.

Олово и свинец. Физические свойства. Сплавы олова и свинца. Взаимодействие с кислородом, кислотами и щелочами. Наиболее устойчивые степени окисления. Галогениды. Оксиды и гидроксиды олова и свинца, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Комплексные соединения олова и свинца. Свинцовый аккумулятор.

Элементы 13 группы. Бор. Физические свойства и строение простого вещества. Химические свойства бора. Бориды. Бораны и карбораны, химическая связь в них. Борогидриды. Галогениды бора, тетрафторборная кислота и тетрафторбораты. Оксид бора, борные кислоты, бораты. Взаимопревращение боратов в водных растворах при изменении рН.

Алюминий. Свойства простого вещества. Получение алюминия в промышленности. Сплавы алюминия: твердые растворы и интерметаллиды. Алюминиевые сплавы как матрицы композиционных материалов. Другие применения алюминия. Алюмотермия. Взаимодействие алюминия с кислородом, водой, кислотами и щелочами. Гидрид алюминия. Галогениды алюминия, их строение. Оксид алюминия, зависимость его свойств от условий получения. Гидроксид алюминия. Алуминаты. Соли алюминия в водных растворах. Алумосиликаты, их строение. Цеолиты.

Галлий, индий и таллий. Взаимодействие с кислородом, кислотами и щелочами. Химические особенности таллия и его соединений. Ионы галлия, индия и таллия в водных растворах. Комплексные соединения алюминия, галлия, индия и таллия.

Элементы 1 и 2 групп. Строение атомов, размеры атомов и ионов. Физические свойства простых веществ, способы их получения. Сплавы бериллия, лития и магния. Взаимодействие с кислородом, водой, кислотами и щелочами. Диагональное сходство лития с магнием, бериллия с алюминием. Оксиды, пероксиды, супероксиды и озониды. Гидроксиды, их кислотно-основные свойства. Важнейшие соли натрия, калия, кальция и магния. Литиевые аккумуляторы.

Элементы 18 группы. Свойства простых веществ. Соединения криптона, ксенона и радона с фтором и кислородом.

Элементы 3 группы. Строение атомов. Физические и химические свойства простых веществ. Проявляемые степени окисления. Оксиды и гидроксиды. Ионы элементов 3 группы в водных растворах. Лантаноидное сжатие. Причины химического сходства лантанидов, характер изменения возможных степеней окисления в ряду лантанидов. Характер изменения степеней окисления в ряду актиноидов. Сплавы на основе лантанидов, их магнитные свойства. Комплексные соединения элементов 3 группы.

Элементы 4 группы. Строение атомов, проявляемые степени окисления. Физические свойства простых веществ. Сплавы титана. Применение циркония и гафния. Взаимодействие металлов с галогенами, кислородом, кислотами и щелочами. Галогениды элементов 4 группы. Оксиды и гидроксиды, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Титанаты и цирконаты. Формы существования элементов 4 группы в водных растворах. Катионные и анионные комплексы титана, циркония и гафния.

Элементы 5 группы. Строение атомов, проявляемые степени окисления. Физические свойства простых веществ. Сплавы ванадия, ниобия и тантала. Взаимодействие металлов с галогенами, кислородом, кислотами и щелочами. Оксиды и гидроксиды ванадия, ниобия и тантала, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Формы существования элементов 5 группы в водных растворах. Ванадаты, их взаимопревращения в зависимости от концентрации и pH раствора. Галогениды ванадия, ниобия и тантала. Кластеры в низших галогенидах ниобия и тантала.

Элементы 6 группы. Строение атомов, проявляемые степени окисления. Свойства простых веществ. Сплавы хрома, молибдена, вольфрама. Взаимодействие металлов с галогенами, кислородом, кислотами и щелочами. Причина устойчивости хрома к коррозии. Карбиды и нитриды хрома, молибдена и вольфрама. Галогениды элементов 6 группы. Образование связей металл-металл (кластеров) в соединениях молибдена и

вольфрама в низших степенях окисления. Оксиды и гидроксиды элементов 6 группы, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Хроматы, молибдаты и вольфраматы. Изо- и гетерополикислоты – строение анионов. Формы существования элементов 6 группы в водных растворах. Комплексы хрома.

Элементы 7 группы. Строение атомов и проявляемые степени окисления. Сплавы марганца и рения. Взаимодействие простых веществ с галогенами, кислородом, водой, кислотами и щелочами. Кластеры рения. Оксиды и гидроксиды марганца, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Манганаты и перманганаты. Оксиды рения, перренаты. Комплексы марганца и рения. Обзор химии технеция.

Элементы триады железа. Строение атомов и проявляемые степени окисления. Физические свойства простых веществ. Ферромагнетизм. Диаграмма состояния системы Fe–C. Чугун и сталь. Легированная сталь. Сплавы кобальта и никеля. Взаимодействие простых веществ с галогенами, кислородом, водой, кислотами и щелочами. Оксиды и гидроксиды, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Ферриты. Ферраты. Ионы железа, кобальта и никеля в водных растворах. Комплексные соединения элементов триады железа. Карбонилы элементов триады железа. Ферроцен как пример π -комплекса. Коррозия железных сплавов.

Платиновые металлы. Строение атомов и проявляемые степени окисления. Физические свойства простых веществ. Сплавы платиновых металлов. Взаимодействие металлов с галогенами, кислородом, кислотами и щелочами. Кислородные соединения платиновых металлов. Галогениды и галогенидные комплексы. Примеры изомерии комплексов палладия и платины. Комплексы нуль-валентной платины с лигандами π -акцепторного типа.

Элементы 11 группы. Строение атомов и возможные степени окисления. Физические свойства простых веществ. Получение электролитической меди. Сплавы меди, серебра и золота. Взаимодействие металлов с галогенами, кислородом и кислотами. Оксиды и гидроксиды металлов 11 группы, их устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Галогениды меди, серебра и золота. Комплексные соединения металлов 11 группы в различных степенях окисления. Атомы меди, серебра и золота в степени окисления +1 как примеры мягких кислот Льюиса.

Элементы 12 группы. Строение атомов и возможные степени окисления. Физические свойства простых веществ. Сплавы цинка. Амальгамы. Применение цинка в гальванических элементах. Взаимодействие металлов с галогенами, кислородом, кислотами и

щелочами. Оксиды и гидроксиды металлов 12 группы, их устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Цинкаты, кадматы и меркураты. Галогениды ртути. Комплексные соединения металлов 12 группы.

Литература

Обязательная:

1. 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.: Издательский 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. Соколовская Е.М. Металлохимия / Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. – М.: Изд-во МГУ, 1986.

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. Зефилов. – М.: Научное издательство "Большая Российская Энциклопедия", 1988 – 1998.
3. Чистяков Ю. В. Основы бионеорганической химии / Ю.В. Чистяков. – М. : Химия, КолосС, 2007.
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.