

## **Структура вступительного испытания**

Вступительное испытание по специальной дисциплине состоит из экзамена по специальной дисциплине (оценивается по 5-балльной шкале).

## **Требования к абитуриенту**

Программа вступительного испытания сформирована на основе ФГОС ВО магистратуры и/или специалитета по соответствующим направлениям/специальностям.

## **Процедура проведения вступительного испытания**

Экзамен по специальной дисциплине принимается устно по билетам. Каждый билет содержит 4 вопроса.

## **Содержание вступительного испытания**

### **Направленность 02.00.01 «Неорганическая химия»**

#### **Фундаментальные основы неорганической химии**

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

Основные представления о строении атома. Волновая функция и уравнение Шредингера. Квантовые числа, радиальное и угловое распределение электронной плотности. Атомные орбитали (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-АО), их энергии и граничные поверхности. Распределение электронов по АО. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Атомные термы, правило Хунда. Современная формулировка периодического закона, закон Мозли, структура периодической системы. Коротко- и длиннопериодный варианты периодической таблицы. Периоды и группы.

Закономерности изменения фундаментальных характеристик атомов: атомных и ионных радиусов, потенциала ионизации, энергии сродства к электрону и электроотрицательности. Границы периодической системы. Перспективы открытия новых элементов. Периодичности в изменении свойств простых веществ и основных химических соединений – оксидов, гидроксидов, гидридов, галогенидов, сульфидов, карбидов, нитридов и боридов.

##### Химическая связь и строение молекул

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. Влияние неподеленных электронных пар на строение молекул, модель Гиллеспи.

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. Многоцентровые МО, гипервалентные и электронодефицитные молекулы.

Принцип изолобального соответствия. Корреляционные диаграммы. Ионная связь. Ионная модель строения кристаллов, образование ионных кристаллов как результат ненаправленности и ненасыщаемости ион-ионных взаимодействий. Ионный радиус. Основные типы кристаллических структур, константа Маделунга, энергия ионной решетки.

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

Введение в зонную теорию. Образование зон – валентной и проводимости из атомных и молекулярных орбиталей, запрещенная зона. Металлы и диэлектрики. Границы применимости зонной теории.

### 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.

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. Энтропийный вклад в энергетическую устойчивость комплексов, сольватный эффект, хелатный эффект, правила циклов Л.А.Чугаева.

Природа химической связи в комплексных соединениях. Основные положения теории кристаллического поля (ТКП). Расщепление *d*-орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом поле. Энергия расщепления, энергия спаривания и энергия стабилизации кристаллическим полем. Спектрохимический ряд лигандов. Понятие о теории Яна-Теллера, тетрагональное искажение октаэдрических комплексов. Энергетическая диаграмма МО комплексных соединений. Построение групповых орбиталей и их взаимодействие с орбиталями центрального атома, донорные и акцепторные лиганды. Использование ТКП и ММО для объяснения оптических и магнитных свойств комплексных соединений. Диаграммы Танабэ-Сугано для многоэлектронных систем.

Карбонилы, металлокарбены, металлоцены, фуллериды. Комплексы с макроциклическими лигандами. Полиядерные комплексы. Изо- и гетерополисоединения. Кластеры на основе переходных и непереходных элементов. Кратные связи металл-металл, понятие о  $\delta$ -связи. Механизмы реакций комплексных соединений. Реакции замещения, отщепления и присоединения лиганда, окислительно-восстановительные реакции. Взаимное влияние лигандов в координационной сфере. *Транс*-влияние И.И. Черняева, *цис*-эффект А.А. Гринберга. Внутрисферные реакции лигандов.

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

### Общие закономерности протекания 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. Понятие о цепных и колебательных реакциях.

### Растворы и электролиты

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 рН, шкала рН. 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. Основные понятия теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. 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. Диаграммы Латимера и Фроста. Электролиз.

Коллигативные свойства растворов электролитов и неэлектролитов. Изотонический коэффициент. Закон Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия, осмос.

### Основы и методы неорганического синтеза

Прямой синтез соединений из простых веществ. Реакции в газовой фазе, водных и неводных растворах, расплавах. Метод химического осаждения из газовой фазы, использования надкритического состояния. Золь-гель метод. Гидротермальный синтез. Твердофазный синтез и его особенности; использование механохимической активации. Химические транспортные реакции для синтеза и очистки веществ. Фотохимические и электрохимические методы синтеза. Применение вакуума и высоких давлений в синтезе.

Основные методы разделения и очистки веществ. Методы выращивания монокристаллов и их классификация.

## **Химия элементов**

### 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 IIА.* 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.

### 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 IIIА.* Общая характеристика группы.\* Особенности химии бора. Бороводороды, комплексные гидробораты, кластерные соединения бора, боразол, нитрид бора: особенности их строения и свойств. Оксид алюминия. Аллюминаты и гидроксоаллюминаты. Галогениды алюминия. Комплексные соединения алюминия. Сплавы алюминия. Аллюмотермия. Амфотерность оксидов галлия, индия и таллия. Особенности химии Тl(I). Применение бора, алюминия, галлия, индия и таллия и их соединений.

*Элементы группы IVА.* Общая характеристика группы.\* Особенности химии аллотропных модификаций углерода. Фуллерены и их производные. Нанотрубки. Карбиды металлов. Синильная кислота, цианиды, дициан. Роданостоводородная 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 IVА. Понятие о полупроводниках. Свинцовый аккумулятор.

*Элементы группы VА.* 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 VА: получение, строение молекул, свойства. Соли аммония. Жидкий аммиак как растворитель. Гидразин, гидросиламин, азотистоводородная кислота. Галогениды элементов группы VА, получение и гидролиз. Кислородные соединения азота. Особенности химии NO и NO<sub>2</sub>. 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 VА группы. Удобрения.

*Элементы группы VIА.* 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 VIА группы.

*Элементы группы VIIА.* 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, устойчивости 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.

### 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 кислотно-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 VIII B.* 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. Соединения железа, кобальта и никеля в высших степенях окисления. Комплексные соединения, особенности комплексов с db-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 непереходными 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 ПА и ПБ групп. Применение цинка, кадмия и ртути.

### 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.

### Общие представления о физических методах исследования в неорганической химии

Дифракционные методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, нейтронография, электронография.

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

циркулярного дихроизма. Исследования электропроводности и магнитной восприимчивости. Исследования дипольных моментов.

Импеданс-спектроскопия. Оптическая и электронная микроскопия. Локальный рентгено-спектральный анализ. Термогравиметрия и масс-спектрометрия. Исследование поверхности методами рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии, оже-спектроскопии и т.п.

### **Источники для подготовки**

#### **а) основная литература:**

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 4-е изд. М.: Высш. шк., 2001. 743 с.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2001. 632 с.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. 1-3. М.: Мир, 1969.
4. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. М.: Химиздат, 2007. 624 с.
5. Неорганическая химия / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Т. 1, 2. М.: Химия, 2001.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.

#### **б) дополнительная литература:**

1. Гиллеспи Р, Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.
2. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985. 326 с.
3. Драго А. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высш. шк., 1978. 304 с.
5. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990. 432 с.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 2001. 457 с.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1, 2. М.: Химия, 1972-1973.
8. Пиментел Дж., Кунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992. 288 с.
9. Полторацк О.И., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1984. 288 с.
10. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Т. 1, 2. М.: Изд-во МГУ, 1991, 1994.
11. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: ВХК РАН, 1997. 440 с.
12. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997. 527 с.
13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1-3. М.: Мир, 1987.
14. Фримантл М. Химия в действии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1991.

#### **в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы**

1. *Суворов, А. В.* Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 1 : учебник для СПО / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 292 с. — (Серия : Профессиональное образование). <http://urait.ru/catalog/395131>
2. *Суворов, А. В.* Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 2 : учебник для СПО / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 315 с. — (Серия : Профессиональное образование). <http://urait.ru/catalog/395132>