



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)**

Рабочая программа дисциплины

Теоретические основы неорганической химии

По направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки (уровень подготовки
кадров высшей квалификации)

Специальность 02.00.01- Неорганическая химия

Москва

2014 год

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины:

Получение аспирантами и специалистами основ теоретических знаний по ключевым разделам общей и неорганической химии и приобретение навыков выполнения работ, необходимых для осуществления профессиональной научно-исследовательской деятельности.

Задачи:

- освоение методологических и теоретических основ важнейших свойств неорганических соединений и закономерностей их изменения в зависимости от положения составляющих их элементов в Периодической системе;
- изучение характера химической связи и природы химических реакций, используемых в производстве химических веществ и материалов;
- овладение навыками современных физико-химических методов исследований;
- обучение методам планирования самостоятельной научно-исследовательской работы;
- приобретение навыков работы в химической лаборатории и проведении синтезов неорганических соединений.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Настоящая дисциплина «Теоретические основы неорганической химии» - модуль основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Обучающийся по данной дисциплине должен иметь фундаментальные представления о строении вещества, закономерностях протекания химических процессов, свойствах природных и синтетических неорганических соединений, владеть основными приемами проведения физико-химических измерений, теоретическими методами описания свойств простых и сложных веществ на основе электронного строения их атомов и положения в Периодической системе химических элементов, экспериментальными методами определения химических свойств и характеристик неорганических соединений.

Для обучения данной дисциплине необходимо высшее образование с освоением курсов «Общая и неорганическая химия», «Строение молекул и основы квантовой химии», «Аналитическая химия», «Физическая химия», «Коллоидная химия», «Органическая химия», «Координационная химия», «Супрамолекулярная химия», «Химическая термодинамика», «Химическая кинетика», «Строение вещества» и т.д.

3. Требования к результатам освоения дисциплины

3.1. В результате освоения программы аспирантуры в рамках данной дисциплины у выпускника должны быть сформированы универсальные, общепрофессиональные и профессиональные компетенции.

3.2. Выпускник, освоивший программу аспирантуры в рамках данной дисциплины, должен обладать следующими универсальными компетенциями:

- способностью к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);

- способностью проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);

- готовностью участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);

- готовностью использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);

- способностью планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-5);

3.3. Выпускник, освоивший программу аспирантуры в рамках данной дисциплины, должен обладать следующими общепрофессиональными компетенциями:

- способностью самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);

- готовностью организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);

- готовностью к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

3.4. Выпускник, освоивший программу аспирантуры в рамках данной дисциплины, должен обладать следующими профессиональными компетенциями:

- владением основами теории фундаментальных разделов неорганической химии (ПК-1);

- способностью применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-2);

- навыками химического эксперимента, основных синтетических и аналитических методов получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-3);

- навыками работы на современных научных приборах и оборудовании при проведении химических экспериментов (ПК-4);

- владением методами безопасной работы в химической лаборатории и обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств, способностью проводить оценку возможных рисков (ПК-5);

- самостоятельная работа с научной, учебной, учебно-методической и справочной литературой (ПК-6);

- самостоятельное выполнение работ по синтезу новых неорганических соединений, анализу структуры и изучению реакционной способности синтезированных соединений, обобщение результатов проведенных исследований (ПК-7).

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 12 зачетных единиц (432 часа).

4.1 Структура дисциплины

	Наименование	Объем учебной работы (в часах)	Вид итогового
--	--------------	--------------------------------	---------------

№ п/п	дисциплины	Всего	Всего аудит.	Из аудиторных				Сам. работа	контроля
				Лекц.	Семина.	Прак.	КСР.		
1	Теоретические основы неорганической химии	432	252	72	72	108		180	зачет

4.2 Содержание дисциплины

4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел Дисциплины	Виды учебной работы, и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Семина	Прак	КСР	
1	Периодический закон Д. И. Менделеева и строение атома	6	6	10		16
2	Химическая связь и строение молекул	8	8	14		22
3	Координационные соединения	6	6	14		22
4	Общие закономерности протекания химических реакций	6	6	10		18
5	Растворы и электролиты	8	8	10		18
6	Основы и методы неорганического синтеза	4	4	10		12
7	Химия s-элементов	2	2	10		16
8	Химия p-элементов	12	12	12		20
9	Химия d-элементов	12	12	12		20
10	Химия f-элементов	8	8	6		14

4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий
1	Периодический закон Д. И. Менделеева и строение атома	<p>Место химии в системе естественных наук. Основные представления о строении атома. Волновая функция и уравнение Шредингера. Квантовые числа, радиальное и угловое распределение электронной плотности. Атомные орбитали, 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.</p> <p>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.</p>	Лекции, семинары, практические занятия
2	Химическая связь и строение молекул	<p>Понятие о природе химической связи. Основные характеристики химической связи: длина, энергия, направленность, полярность, кратность. Основные типы химической связи.</p> <p>Основные положения метода валентных связей (МВС). Гибридизация орбиталей. Направленность, насыщенность и поляризуемость ковалентной связи. Влияние неподеленных электронных пар на строение молекул. Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО). Энергетические диаграммы МО гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул. Энергия ионизации, магнитные и оптические свойства молекул.</p> <p>Многоцентровые МО, гипервалентные и электронодефицитные молекулы. Ионная</p>	Лекции, семинары, практические занятия

		связь. Ионная модель строения кристаллов, образование ионных кристаллов как результат ненасыщенности и ненасыщаемости ион-ионных взаимодействий. Ионный радиус. Основные типы кристаллических структур, 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	
3	Координационные соединения	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, σ - и π -донорные и акцепторные лиганды. Использование ТКП и ММО для объяснения оптических и магнитных свойств комплексных соединений. Диаграммы Танабэ—Сугано для многоэлектронных систем	Лекции, семинары, практические занятия
4	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. Теплота и энтальпия образования. Обратимые и необратимые процессы. Второй закон термодинамики. Энтропия и ее физический смысл, уравнение Больцмана. Энергия Гиббса. Химический потенциал. Условие химического	Лекции, семинары, практические занятия

		<p>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. Гомогенный и гетерогенный катализ.</p>	
5	Растворы и электролиты	<p>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. 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</p>	Лекции, семинары, практические занятия

6	Основы и методы неорганического синтеза	<p>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. Фотохимические и электрохимические методы синтеза. Основные методы разделения и очистки веществ. Методы выращивания монокристаллов и их классификация</p>	Лекции, семинары, практические занятия
7	Химия s-элементов	<p>Положение s-элементов в Периодической системе, особенности электронной конфигурации. Характерные степени окисления.</p> <p><i>Водород.</i> Особое положение водорода в Периодической системе. Методы получения водорода. Физико-химические свойства водорода. Вода – строение молекулы и структура жидкого состояния.</p> <p><i>Элементы группы IA.</i> Общая характеристика группы. Основные классы химических соединений – получение и свойства. Особенности химии лития. Применение щелочных металлов и их соединений.</p> <p><i>Элементы группы IIA.</i> Общая характеристика группы. Основные классы химических соединений – получение и свойства. Особенности комплексообразования s-металлов.</p>	Лекции, семинары, практические занятия
8	Химия p-элементов	<p>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.</p> <p><i>Элементы группы IIIA.</i> Общая характеристика и особенности элементов группы.</p> <p><i>Элементы группы IVA.</i> Общая характеристика группы. Особенности химии аллотропных модификаций углерода. Галогениды. Применение простых веществ и соединений элементов группы IVA.</p> <p><i>Элементы группы VA.</i> Общая характеристика</p>	Лекции, семинары, практические занятия

		<p>группы. Закономерности образования и прочность простых и кратных связей в группе. Особенности химии азота. Гидриды элементов группы VA: получение, строение молекул, свойства. Галогениды элементов группы VA, получение и гидролиз. Кислородные соединения азота. Кислородные соединения фосфора: оксиды, кислоты и их соли. Оксиды мышьяка, сурьмы и висмута, кислородсодержащие кислоты мышьяка и сурьмы и их соли. Сульфиды и тиосоли. Применение простых веществ и соединений элементов VA группы. Удобрения.</p> <p>Элементы группы VIA. Общая характеристика группы. Особенности химии кислорода. Озон и озониды. Классификация оксидов. Простые и сложные оксиды, нестехиометрия оксидов. Гидроксиды и кислоты. Пероксиды, супероксиды. Сероводород и сульфиды. Полисульфиды. Сульфаны. Оксиды серы, кислоты и их соли. Галогениды серы, селена и теллура. Применение простых веществ и соединений элементов VIA группы.</p> <p>Элементы группы VIIA. Общая характеристика группы. Особенности химии фтора и астата. Окислительные свойства галогенов. Галогеноводороды. Кислородные соединения галогенов.</p> <p>Элементы группы VIIIA. Общая характеристика группы. Соединения благородных газов и природа химической связи в них.</p>	
9	Химия d-элементов	<p>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.</p> <p>Элементы группы IIIB. Общая характеристика группы. Оксиды, гидроксиды и фториды металлов IIIB группы – получение и свойства. Комплексные соединения.</p> <p>Элементы группы IVB. Общая характеристика группы. Оксиды и гидроксиды титана и циркония. Титанаты и цирконаты. Соли</p>	Лекции, семинары, практические занятия

		<p>титанила и цирконила. Галогениды. Способность к комплексообразованию.</p> <p>Элементы группы VB. Общая характеристика группы. Оксиды и галогениды. Ванадаты, ниобаты и танталаты. Способность к комплексообразованию и образованию кластеров.</p> <p>Элементы группы VIБ. Общая характеристика группы. Оксиды, галогениды и сульфиды. Особенности комплексообразования. Кластеры. Пероксиды. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома.</p> <p>Элементы группы VIIБ. Общая характеристика группы. Кислородные соединения марганца, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Особенности химии технеция и рения.</p> <p>Элементы группы VIIIБ. Общая характеристика группы. Обоснование разделения элементов на семейства железа и платиновые металлы. Комплексные соединения, особенности комплексов с d⁶-конфигурацией центрального атома. Платиновые металлы: основные классы комплексных соединений платиновых металлов. Оксиды и галогениды платиновых соединений.</p> <p>Элементы группы IB. Общая характеристика группы. Оксиды, гидроксиды и галогениды. Изменение в устойчивости степеней окисления элементов в группе. Комплексные соединения.</p> <p>Элементы группы IIБ. Общая характеристика группы. Особенности подгруппы цинка в качестве промежуточной между переходными и непереходными металлами. Оксиды, гидроксиды, галогениды и сульфиды. Амальгамы. Способность к комплексообразованию и основные типы комплексов цинка, кадмия и ртути.</p>	
10	Химия f-элементов	<p>Общая характеристика f-элементов. Особенности строения электронных оболочек атомов. Лантанидное и актинидное сжатие. Сходство и различие лантаноидов и</p>	<p>Лекции, семинары, практические занятия</p>

	<p>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. Семейство актиноидов. Методы получения и физико-химические свойства актиноидов. Степени окисления актиноидов и закономерности их изменения в ряду. Основные классы химических соединений актиноидов – получение и свойства. Комплексные соединения актиноидов. Применение актиноидов и их соединений.</p>	
--	--	--

5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: лекции, семинары и практические работы.
2. Сопровождение лекций визуальным материалом в виде слайдов, подготовленных с использованием современных компьютерных технологий (программный пакет презентаций Microsoft Office Powerpoint), проецируемых на экран с помощью видеопроектора.
3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучающихся в научной работе и выполнении исследовательских проектов.
4. Использование специального программного обеспечения и интернет-ресурсов для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Виды самостоятельной работы: в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, учебное и научное программное обеспечение, ресурсы Интернет.

Форма контроля знаний – зачет в конце курса, включающий контрольные вопросы.

Контрольные вопросы к зачету:

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

Место химии в системе естественных наук. Современные направления развития химической науки. Химическая форма движения материи. Основные химические понятия: атом, молекула, простое вещество, химическое соединение. Химический элемент. Атомная масса. Молекулярная масса. Моль, молярная масса, молярная концентрация вещества. Основные законы атомно-молекулярного учения. Законы: сохранения, кратных отношений, постоянства состава, объемных отношений. Закон Авогадро. Соединения постоянного и переменного состава. Понятие о химической системе и способах её описания. Фаза, компонент. Гомогенные и гетерогенные системы. Функции состояния и параметры состояния системы. Газовые системы. Газовые законы. Идеальный газ. Уравнение Менделеева – Клапейрона. Парциальное давление газа в смеси, относительная плотность газов. Жидкие системы.

Экспериментальные основы современной теории строения атома. Ядро и электронная оболочка. Дуализм в поведении микрочастиц. Волновая природа элементарных частиц. Уравнение де Бройля, принцип неопределенности Гейзенберга. Атом водорода. Квантово-механическая модель атома. Одноэлектронный атом. Волновое уравнение Шредингера. Квантовые числа. Смысл квантовых чисел. Атомные орбитали. Энергетические уровни электрона в одноэлектронном атоме. Многоэлектронный атом. Принцип Паули и емкость электронных оболочек. Правило Хунда и порядок заполнения атомных орбиталей. Принцип наименьшей энергии. Правило Клечковского. Строение электронных оболочек элементов. Периодичность строения электронных оболочек. Орбитальные энергии электронов. Потенциалы ионизации и сродство к электрону атомов, радиусы атомов и ионов в зависимости от положения

элемента в периодической системе. Электроотрицательность атомов химических элементов.

Сущность Периодического закона. Современная интерпретация Периодического закона. Типические элементы. Изменение важнейших свойств элементов по группам и периодам периодической системы. Общенаучное и философское значение Периодического закона Д. И. Менделеева. Взаимодействие атомов. Причины образования химической связи. Природа химической связи. Молекула водорода и методы ее описания. Метод валентных связей (ВС). Перекрывание атомных орбиталей, σ - и π -связи, порядок (кратность) связи. Характеристики химической связи – энергия, длина, полярность. Химическая связь в гомоядерных двухатомных молекулах элементов второго периода с позиций метода ВС. Метод ВС и гибридизация орбиталей. Валентное состояние атома. Ковалентная связь в многоатомных молекулах. Донорно-акцепторное взаимодействие. Направленность и насыщенность химической ковалентной связи. Основные положения метода молекулярных орбиталей (МО) в приближении ЛКАО.

2. Химическая связь и строение молекул

Взаимодействие атомов. Причины образования химической связи. Природа химической связи. Молекула водорода и методы ее описания. Метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО). Приближение ЛКАО. Перекрывание атомных орбиталей, σ - и π -связи, порядок (кратность) связи. Характеристики химической связи - энергия, длина, полярность. Химическая связь в гомоядерных двухатомных молекулах элементов второго периода с позиций методов МО и ВС. Схемы МО для молекул начала и конца второго периода.

Гетероядерные двухатомные молекулы элементов второго периода. Метод ВС и гибридизация орбиталей. Валентное состояние атома. Ковалентная связь в многоатомных молекулах. Донорно-акцепторное взаимодействие. Локализованная и делокализованная связь. Электронодефицитные и электроноизбыточные молекулы. Трехцентровые связи. Направленность и насыщенность химической ковалентной связи. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки и пространственная структура молекул.

Химическая связь и типы кристаллов. Ионная связь. Взаимодействие ионов в кристаллической решетке. Поляризация и поляризуемость ионов.

Энергия ионной кристаллической решетки, влияние размеров и зарядов ионов. Термическая устойчивость и растворимость ионных соединений. Межмолекулярные взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса. Водородная связь. Агрегатное состояние веществ как проявление взаимодействия между атомами и молекулами. Типы кристаллических решеток.

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

3. 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, π - и δ -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.

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.

4. Общие закономерности протекания химических реакций

Основы химической термодинамики. Энергетические характеристики химических реакций. Первый закон термодинамики. Превращения энергии и работы в химических процессах. Термохимия. Понятие об энтальпии. Эндотермические и экзотермические реакции. Закон Гесса. Стандартное состояние и стандартная энтальпия образования вещества. Расчеты тепловых эффектов реакций. Второй закон термодинамики. Понятие энтропии. Оценка знака изменения энтропии в химических реакциях. Энергия Гиббса. Уменьшение энергии Гиббса как термодинамический критерий возможности самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах. Стандартное изменение энергии Гиббса в реакции. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры, давления и концентрации реагирующих веществ. Особенности протекания газофазных, жидкофазных, твердофазных реакций. Роль энтальпийного и энтропийного факторов в определении направления процесса. Теплоемкость, уравнение Кирхгофа.

Основы химической кинетики. Скорость химической реакции и факторы ее определяющие. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Кинетическое уравнение реакции. Порядок реакции, Правило Вант-Гоффа. Константа скорости реакции и ее зависимость от температуры. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Энергетическая диаграмма реакции. Координата реакции. Понятие о механизме реакции. Молекулярность реакции. Катализ и катализаторы. Ингибиторы и ингибирование.

Химическое равновесие. Обратимые и необратимые химические реакции. Состояние равновесия и принцип микроскопической обратимости

реакции. Кинетический и термодинамический подходы к описанию химического равновесия. Константа химического равновесия и различные способы ее выражения. Связь константы химического равновесия со стандартным изменением энергии Гиббса. Смещение химического равновесия при изменении условий. Принцип Ле Шателье.

5. 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.

6. Основы и методы неорганического синтеза

Классификация методов синтеза по фазовым состояниям исходных реагентов и продуктов реакции. Гомогенные и гетерогенные процессы.

Термодинамическое и кинетическое описание процессов синтеза в газовой и жидкой фазах.

Правило фаз Гиббса. Общие принципы аналитического описания термодинамики гетерогенных равновесий. Графическое описание гетерогенных равновесий. Основные типы конденсированных диаграмм. Фазовые поля, пути кристаллизации.

Синтез в гетерогенных системах. Использование аналитического и графического способов описания гетерогенных равновесий. Ограниченность использования графических способов описания.

Принципиальные возможности управления скоростью процессов синтеза в гетерогенных системах. Общие представления о кинетических закономерностях гетерогенных процессов синтеза. Понятие о движущих силах и кинетических коэффициентах. Направление массопереноса. Стационарные и нестационарные процессы. Последовательные стадии, условие непрерывности потоков, выделение лимитирующей стадии. Закономерности массопереноса в однофазных средах: газовой, жидкой и твердой.

Синтез кристаллических фаз из прекурсоров различного фазового состава: жидкой, газообразной и кристаллической фаз. Кинетические особенности образования кристаллических фаз, связанные с зародышеобразованием. Гомогенное зародышеобразование. Уравнение Гиббса-Томсона. Критические пересыщения. Критический размер зародыша. Кинетические уравнения скорости зародышеобразования. Гетерогенное зародышеобразование. Массовая кристаллизация и рост монокристаллов. Стабильные и метастабильные кристаллические фазы.

Синтез неорганических кристаллов из газовой фазы. Отжиг кристаллов в паре компонентов; термодинамическое и кинетическое обоснование метода.

Теоретические основы метода химических транспортных реакций. Термодинамические критерии выбора транспортирующего агента. Синтетические возможности метода химических транспортных реакций.

Синтез кристаллических веществ из жидкой фазы. Общие представления о кинетике процессов. Получение стекол и аморфных фаз. Кристаллизация из расплавов. Синтез твердых растворов заданного состава.

Синтез кристаллических веществ из растворов в расплаве. Принципы подбора прекурсоров для синтеза тугоплавких соединений из многокомпонентных расплавов.

Кристаллизация из растворов. Методы определения состава твердых фаз по кривым растворимости. Кинетические особенности кристаллизации из растворов. Возможности управления скоростью процесса, размером и формой частиц образующегося осадка.

Твердофазный синтез кристаллических веществ. Термодинамика твердофазных реакций синтеза. Механизм важнейших твердофазных реакций. Энергия активации твердофазных реакций. Способы активирования твердофазных реагентов. Кристаллизация из гелей. Золь-гель метод. Механохимия.

Синтез кристаллических веществ путем взаимодействия прекурсоров в разных фазовых состояниях. Синтез в результате взаимодействия газовой и жидкой фаз. Синтез при взаимодействии газа и твердой фазы. Термодинамическое описание процессов синтеза.

7. 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.

8. 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. Алюмотермия. 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. 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 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, 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.

9. 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 VIIБ. 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 VIIА и VIIБ групп. Применение марганца и рения.

Элементы группы VIIIБ. 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 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 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 IIA и IIB групп. Применение цинка, кадмия и ртути.

10. 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.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Интеграл-Пресс, 2006. 728 с.
2. Коровин Н. В. Общая химия. М.: Высшая школа, 2007. 557 с.
3. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия / Издательство: ИКЦ "Академкнига", 2007, 488 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М., Высш. Шк., 2006. 743 с.
5. Неорганическая химия. В 3 томах. Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: Академия, 2008.
6. Общая и неорганическая химия. В 2 томах. Под редакцией Воробьева А.Г. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006.

б) дополнительная литература:

1. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. М. : Химия, 2001. Т.1,2. 208 с.

2. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: 1991, 1994. Ч. 1,2.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 1 3.
4. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. 2е изд., перераб. и доп. М.: 1993. 336 с.
5. Практикум по неорганической химии /Под ред. В.П. Зломанова 3е изд., перераб. и доп. М.: 1994. 320 с.
6. Воробьева О.И., Лавут Е.А., Тамм Н.С. Вопросы, упражнения и задачи по неорганической химии. М.: 1985. 180 с.
7. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
8. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т.1,2. 652 с., 620 с.
9. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973.Т.1,2.656 с., 688 с.
- 10.Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992. 296 с.
- 11.Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. С.Петербург: Химия, 1997. 623с.
- 12.Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. 3е изд. перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1978. 303 с.
- 13.Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. 3е изд. М.: Химия, 1994. 588 с.
- 14.Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1997. 526 с.
- 15.Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – М. : Высш. шк., 1990. – 432 с.
16. Кукушкин, Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М. : Высш. шк., 2001. – 455 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

www.chemport.ru – образовательный сайт по химии;

www.humuk.ru – классические учебники по неорганической химии, химические энциклопедии;

www.ximicat.com – химический каталог, содержащий сведения об учебниках, монографиях по неорганической химии;

www.iupac.org – официальный сайт IUPAC;

www.e-science.ru – портал естественных наук, теоретическая база по химии

РАН;

- научная электронная библиотека РФФИ (e-Library).

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

НОК располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных учебным планом, а также эффективное выполнение диссертационной работы:

Аудитория для проведения лекций, оснащенная компьютером и проектором для показа слайдов компьютерных презентаций. Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет и подключенные к международным и российским научным базам данных и электронной библиотеке с основными международными научными журналами.

Инструментальная база НОК основана на центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН. В составе имеющегося оборудования ЯМР-спектрометр фирмы «Брукер»: AVANCE II DRX-600, масс-спектрометр MALDI-TOF Bruker ultraflex III, масс-спектрометр ICP-MS - Bruker Daltonics aurora M90, спектрофотометр УФ и видимой области Specord M400, ИК-спектрометр Perkin-Elmer-2000, спектрофотометр Agilent 8453, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 PRO, атомно-силовой микроскоп – спектрометр Force Master 402 MD, рентгено-флюороресцентный микроанализатор VRA-30, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000 и многие другие приборы, позволяющие решить практически любую задачу физико-химического исследования

Программа составлена в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России от 30 июля 2014 г. N 869 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации)».

Автор:

главный научный сотрудник

д.х.н.

Ю.Г. Горбунова

Программа утверждена на заседании секции при Ученом совете ИФХЭ РАН «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем»

протокол № 54 от 16.06.2014 г.

Ученый секретарь секции

д.х.н.

В.А. Котенев