

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Научно-образовательный центр Института неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

**Комплект ПРОГРАММ-МИНИМУМ
кандидатского экзамена по
специальностям**

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.02 – аналитическая химия

02.00.04 – физическая химия

и дополнений к ним.

**Примеры задач к кандидатскому экзамену
с решениями.**

Министерство образования и науки Российской Федерации

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

02.00.01 «Неорганическая химия»

по химическим и техническим наукам

Программа-минимум
содержит 14 стр.

2007

Введение

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы неорганической химии, ее теоретические основы (строение вещества, термодинамика и кинетика), химию элементов, свойства и методы синтеза основных классов неорганических соединений, а также методы их исследования.

Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии по химии (по неорганической химии) при участии Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН и Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

1. Фундаментальные основы неорганической химии

1.1. 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.

1.2. 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, насыщенность 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 изолюобального 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.

1.3. 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, 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.

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 δ -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.

1.4. 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. 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.

1.5. 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 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.

1.6. 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.

2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

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 щелочноземельных металлов и их соединений.

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. Аллюминаты и гидроксоаллюминаты. Галогениды алюминия. Комплексные соединения алюминия. Сплавы алюминия. Аллюмотермия. Амфотерность оксидов галлия, индия и таллия. Особенности химии ТI(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, гидроксилламин, 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, кислородосодержащие 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 кислот кислородных кислот галогенов, диаграмма Фроста для галогенов.

Применение галогенов и их соединений.

Элементы группы VIIIA. Общая характеристика группы.* Соединения благородных газов и природа химической связи в них. Гидраты благородных

газов. Фториды и кислородные соединения благородных газов. Применение благородных газов.

2.3. 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 IIIБ. Общая характеристика группы.* Оксиды, гидроксиды и фториды металлов IIIБ группы – получение и свойства. Комплексные соединения. Сопоставление химии элементов IIIА и IIIБ групп. Применение металлов и их соединений.

Элементы группы IVБ. 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 IVА и IVБ групп. Применение титана и циркония и их соединений.

Элементы группы VБ. 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 VIБ. 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 с элементов IIA и IIB групп. Применение

цинка, кадмия и ртути.

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 лантанидов. Особенности химии церия и европия. Сопоставление d- и f- элементов 3 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.

* Примечание. Общая характеристика группы включает в себя:

- 1) Положение группы в Периодической системе.
- 2) Электронная конфигурация атомов.
- 3) Изменение в группе основных атомных характеристик: размеров атомов, потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности.
- 4) Формы существования простых веществ, нахождение в природе, получение простых веществ из природных источников.

- 5) Изменение в группе основных физических и химических свойств простых веществ, основные характерные степени окисления.

12. 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 γ – 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.

Рекомендуемая основная литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 3е изд. М.: Высш. шк. 1998.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 2001.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир. 1969. т. 1–3.
4. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. М.: Мир. 1997.

5. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001. т. 1, 2.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия. 1987.

Дополнительная литература

1. Гиллеспи Р, Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992.
2. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир. 1985.
3. Драго А. Физические методы в химии. М.: Мир. 1981. т. 1, 2.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высш. шк. 1978.
5. Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А.Скорик. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк. 1990.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк. 2001.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. 1972, 1973. т. 1, 2.
8. Пиментел Дж., Кунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир. 1992.
9. Полторак О.И., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд. Моск. ун-та. 1984.
10. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: Изд. Моск. ун-та. 1991, 1994. т.1, .2.
11. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: ВХК РАН. 1999.
12. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк. 2001.
13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. т. 1–3
14. Фримантл М. Химия в действии. М.: Мир. 1991. т. 1, 2.

Министерство образования и науки Российской Федерации

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

02.00.04 «Физическая химия»

по химическим, физико-математическим и техническим наукам

Программа-минимум
содержит 14 стр.

2007

Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе. Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии по химии (по неорганической химии) при участии Института физической химии РАН и Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

I. Строение вещества

1. *Основы классической теории химического строения.* Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.

2. *Физические основы учения о строении молекул.* Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.

Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.

Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой.

Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.

Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.

Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.

Электронная корреляция в атомах и молекулах. Её проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.

Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.

3. *Симметрия молекулярных систем.* Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, σ - и π -орбитали. π -Электронное приближение.

Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

4. *Электрические и магнитные свойства.* Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.

Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.

5. *Межмолекулярные взаимодействия.* Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

6. *Основные результаты и закономерности в строении молекул.* Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

7. *Строение конденсированных фаз.* Структурная классификация конденсированных фаз.

Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.

Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.

Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.

Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.

Жидкости. Мгновенная и колебательно усреднённая структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и

корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.

Мицеллообразование и строение мицелл.

Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

8. *Поверхность конденсированных фаз.* Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

II. Химическая термодинамика

Основные понятия и законы термодинамики

1. Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

2. *Первый закон термодинамики.* Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

3. *Второй закон термодинамики.* Энтропия и её изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

4. *Химическое равновесие*. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и её использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

Элементы статистической термодинамики

5. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и μ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и её связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.,

Приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоёмкости и энтропии,

обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.

Распределения Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

Элементы термодинамики необратимых процессов

6. Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потоки и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

Термодиффузия и её описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энского.

Растворы. Фазовые равновесия

7. *Различные типы растворов.* Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и

их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные молярные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

8. *Гетерогенные системы.* Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса – Коновалова. Азеотропные смеси.

Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

Адсорбция и поверхностные явления

9. *Адсорбция.* Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.

Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эмета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Хроматография, различные её типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).

10. *Поверхность раздела фаз.* Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.

Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха).

Электрохимические процессы

11. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие, как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, её выражение через энергию Гиббса реакции в

элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

III. Кинетика химических реакций

Химическая кинетика

1. *Основные понятия химической кинетики.* Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики. Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

2. *Феноменологическая кинетика* сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна – Тёмкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

3. *Макрокинетика*. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).

4. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы её определения.

5. *Элементарные акты химических реакций* и физический смысл энергии активации. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца – Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.

6. *Различные типы химических реакций*. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана – Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические и радиационнохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна – Штарка.

7. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.

Электрокапллярные явления, уравнение Липпмана.

Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.

Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

Катализ

8. *Классификация каталитических реакций* и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

9. *Гомогенный катализ*. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Брэнстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций.. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

10. *Ферментативный катализ*. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

11. *Гетерогенный катализ*. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.

Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.

Основные промышленные каталитические процессы.

Литература

(полужирным шрифтом выделена основная литература)

Раздел I.

Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во МГУ. Ч. 1. 1987. Ч. 2. 1989.

Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-Дон: Феникс. 1997.

Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ. 2001.

Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир. 1985.

Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир. 2001

Цирельсон В. Г., Зоркий П. М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. 1986.

Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1986.

Раздел II.

Полтораки О. М. Термодинамика в физической химии М.: Высшая школа. 1991

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002

Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. 1982.

Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Химический ф-т МГУ. 1999.

Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979.

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.

Даниэльс Ф. Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978.

Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ. 1987.

Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир. 1967.

Эткинс Н. Физическая химия. Т. 1 и 2. М.: Мир. 1980. (В 2002 г. выйдет новое издание данного учебника в 3-х томах)

Раздел III.

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983.

Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000.

Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984.

Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985.

Министерство образования и науки Российской Федерации

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

02.00.02 "Аналитическая химия"

по химическим, физико-математическим и техническим наукам

Программа-минимум
содержит 14 стр.

Введение

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы аналитической химии, основные методы, средства и объекты химического анализа. Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии по химии (секция неорганической химии) при участии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН и Московского технологического университета.

1. Общие вопросы

Предмет аналитической химии. Цели и особенности аналитической химии и аналитической службы. Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, значение для общества. Основные этапы развития. Аналитические задачи: обнаружение, идентификация, определение веществ.

Химические, физические и биологические методы аналитической химии. Методы обнаружения, идентификации, разделения и концентрирования, определения; гибридные и комбинированные методы. Методы прямые и косвенные.

Основные характеристики методов определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность. Метод и методика.

Виды химического анализа: изотопный, атомный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый. Макро-, микро-, ультрамикрoанализ. Локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный (полевой).

2. Методы анализа

2.1. Химические методы

2.1.1. Теоретические основы

Использование законов термодинамики и кинетики для описания и управление реальными гомогенными и гетерогенными системами.

Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, стандартный и формальный потенциалы, степень образования (мольная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов. Буферные системы.

Кисотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий. Влияние свойств растворителей; их классификация. Константы кислотности и основности. Функция Гаммета. Буферные растворы.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Методы определения состава комплексных соединений и расчета констант устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Примеры использования комплексов.

Окислительно-восстановительное равновесие. Обратимые и необратимые реакции. Уравнение Нернста. Смешанный потенциал. Методы измерения потенциалов. Константы равновесия. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции. Примеры аналитического использования.

Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость-твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Коллоидные системы. Загрязнения и условия получения чистых осадков.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов.

2.1.2. Гравиметрические методы

Сущность, значение, достоинства и ограничения прямых и косвенных гравиметрических методов. Требования, предъявляемые к осадкам. Важнейшие неорганические и органические осадители. Аналитические весы.

2.1.3. Титриметрические методы

Сущность и классификация. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование в водных и неводных средах. Первичные стандартные растворы. Кривые титрования для одно- и многоосновных систем. Индикаторы.

Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Предварительное окисление и восстановление определяемых соединений. Краткая характеристика различных методов.

Комплексометрическое титрование. Сущность. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Практическое использование.

Осадительное титрование. Сущность. Кривые титрования. Методы индикации конечной точки титрования. Индикаторы.

2.1.4. Кинетические методы

Сущность методов. Дифференциальный и интегральный варианты. Каталитический и некаталитический варианты. Методы определения концентрации индикаторных веществ. Чувствительность, избирательность и точность, области применения.

2.1.5. Биохимические методы

Сущность методов. Ферментативные индикаторные реакции. Химическая природа и структура ферментов. Имобилизованные ферменты. Биосенсоры и ферментные электроды. Сущность иммунных методов. Методы регистрации аналитического сигнала в биохимических и иммунных методах. Чувствительность, избирательность и точность методов. Области применения.

2.1.6. Электрохимические методы

Теоретические основы. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Поляризационная кривая. Классификация методов.

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Ионметрия: возможности метода и ограничения. Типы ионселективных электродов и их характеристики. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами.

Кулонометрия. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества. **Вольтамперометрия.** Характеристики вольтамперограмм, используемые для изучения и определения органических и неорганических соединений. Метрологические характеристики различных вариантов полярографии, возможности и ограничения методов. Инверсионная вольтамперометрия и ее применение в анализе. Прямые и косвенные вольтамперометрические методы.

Кондуктометрия. Прямая низкочастотная кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Использование кондуктометрических датчиков в хроматографии и других методах анализа.

2.2. Физические методы

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками

частиц, магнитным полем.

2.2.1. Методы атомной оптической спектроскопии

Теоретические основы. Атомные спектры эмиссии, поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Самопоглощение, ионизация. Аналитические линии. Зависимость аналитического сигнала от концентрации.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах. Индуктивно связанная плазма. Регистрация спектра. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам. Физические и химические помехи. Внутренний стандарт. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов. Примеры использования.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения. Пламенная атомизация. Характеристики пламен и их выбор. Электротермическая атомизация. Типы электротермических атомизаторов. Способы подготовки пробы. Помехи: химические и физические. Коррекция помех. Чувствительность и избирательность. Примеры использования.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия. Принцип метода. Способы возбуждения атомов (УФ излучение, лазер). Взаимное влияние элементов и устранение этих влияний. Практическое применение.

2.2.2. Методы рентгеновской и электронной спектроскопии

Методы рентгеноспектрального анализа (РСА). Классификация эмиссионных методов РСА. Закон Мозли. Качественный и количественный анализ. Матричные эффекты. Типы рентгеновских спектрометров. Сравнительная характеристика методов. Практическое применение. Абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Принцип метода; применение.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Оже-электронная спектроскопия. Основы методов. Практическое применение.

2.2.3. Методы молекулярной оптической спектроскопии

Теоретические основы. Молекулярные спектры поглощения, испускания. Основные законы светопоглощения и испускания. Рассеяние света. Поляризация и оптическая активность. Способы измерения аналитического сигнала.

Спектрофотометрия. Способы определения концентрации веществ. Анализ многокомпонентных систем. Спектроскопия отражения. Достоинства и ограничения методов. Практическое применение.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Качественный и количественный анализ.

ИК- и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Колебательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Особенности анализа проб в различном агрегатном состоянии.

Нефелометрия и турбидиметрия. Фотоакустическая спектроскопия. Поляриметрия. Принципы методов и области применения.

2.2.4. Методы масс-спектрометрии

Способы масс-спектрального анализа, регистрация и интерпретация спектров. Качественный и количественный анализ. Метод изотопного разбавления. Хромато-масс-спектрометрия.

2.2.5. Резонансные спектроскопические методы

Магнитно-дипольные переходы. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. ЯМР-спектроскопия; применение для идентификации соединений. ЭПР-спектроскопия. Применение в анализе.

2.2.6. Ядерно-физические и радиохимические методы

Элементарные частицы. Основные виды радиоактивного распада и ядерных излучений.

Активационный анализ. Нейтронно-активационный анализ. Активация заряженными частицами. Гамма-активационный анализ. Метрологические характеристики. Практическое применение.

Радиохимические методы: методы радиоактивных индикаторов и

изотопного разбавления. Общая характеристика и применение.

2.2.7. Методы локального анализа и анализа поверхности

Классификация; физические основы. Достоинства и области применения. Особенности пробоотбора и пробоподготовки. Примеры использования.

2.3. Биологические методы

Сущность методов, их преимущества и ограничения. Индикаторные организмы, их типы. Аналитический сигнал и способы его регистрации. Определение физиологически неактивных соединений (химико-биологические методы). Метрологические характеристики. Области применения.

2.4. Хроматографические методы

2.4.1. Теоретические основы

Основные понятия. Теория равновесной хроматографии. Уравнение Ван-Деемтера. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Способы осуществления хроматографического процесса. Особенности капиллярных колонок. Способы элюирования веществ. Детекторы. Классификация хроматографических методов.

2.4.2. Газовая хроматография

Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография. Сущность метода. Изотермы адсорбции. Требования к газам-носителям и адсорбентам. Примеры используемых адсорбентов. Химическое и адсорбционное модифицирование поверхности адсорбента. Влияние температуры на удерживание и разделение. Газовая хроматография с программированным подъемом температуры. Детекторы. Примеры применения.

Газо-жидкостная хроматография. Принцип метода. Объекты исследования. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения.

Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография.

Сущность метода. Реакционная газовая хроматография. Применение для идентификации веществ, для анализа сложных смесей, объектов окружающей среды.

Сверхкритическая флюидная хроматография.

Сущность, особенности, применение.

*2.4.3. Жидкостная хроматография***Высокоэффективная жидкостная хроматография.**

Сущность метода. Требования к адсорбентам и подвижной фазе. Влияние природы и состава элюента на эффективность разделения. Разновидности метода в зависимости от полярности неподвижной фазы: нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Выбор условий разделения. Детекторы. Применение для анализа сложных смесей.

Ионообменная хроматография.

Неорганические и органические ионообменники и их свойства. Комплексообразующие ионообменники. Кинетика и селективность ионного обмена. Влияние природы и состава элюента на селективность разделения веществ. Примеры применения.

Ионная хроматография.

Особенности метода. Двухколоночный и одноколоночный варианты метода. Сорбенты. Детекторы. Примеры применения.

Ион-парная хроматография.

Принцип метода. Роль неподвижной фазы и вводимого в элюент противоиона. Области применения.

Эксклюзионная хроматография.

Особенности механизма удерживания молекул. Характеристики сорбентов и подвижных фаз. Возможности и примеры применения. Гель-хроматография. Области применения.

Аффинная хроматография.

Специфика метода, применяемые адсорбенты. Условия проведения процесса разделения. Области применения.

Тонкослойная хроматография.

Сущность метода и области применения.

2.5. Другие методы разделения и концентрирования

Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Термодинамические и кинетические характеристики разделения и концентрирования. Классификация методов. Сочетание разделения и концентрирования с методами определения. Принципы выбора метода.

Сорбционные методы. Классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса, геометрическим признакам неподвижной фазы. Количественное описание сорбционных процессов. Сорбенты.

Экстракция. Сущность метода. Закон распределения. Основные количественные характеристики. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Классы экстрагентов.

Осаждение и соосаждение.

Электрохимические методы. Классификация. Электровыделение, цементация, электрофорез, изотахофорез.

3. Метрология и хемометрика

3.1. Метрологические основы химического анализа

Аналитический сигнал. Результат анализа как случайная величина. Погрешности, способы их классификации, основные источники погрешностей.

Систематические погрешности в химическом анализе. Правильность и способы проверки правильности. Законы сложения погрешностей. Релятивизация, контрольный опыт. Рандомизация.

Случайные погрешности в химическом анализе. Генеральная и выборочная совокупности результатов химического анализа. Закон нормального распределения результатов анализа, его проверка. Распределение Пуассона. Статистика малых выборок. Воспроизводимость.

Статистические критерии: математическое ожидание (генеральное среднее) и генеральная дисперсия случайной величины, выборочное среднее, дисперсия, стандартное отклонение, доверительная вероятность и доверительный интервал. Сравнение двух (критерий Фишера) и нескольких (критерии Бартлера, Кокрена) дисперсий. Сравнение двух (критерий Стьюдента) и нескольких (критерий Фишера) средних результатов химического анализа.

Чувствительность. Коэффициент чувствительности. Предел обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний, их статистическая оценка. Погрешности отдельных стадий анализа и конечного результата. Применение дисперсионного анализа для оценки погрешностей отдельных стадий и операций химического анализа. Проверка значимости выборочного коэффициента корреляции. Использование корреляционного анализа для проверки независимости двух аналитических методик.

Применение регрессионного анализа для построения градуировочных зависимостей. Нахождение содержания вещества по градуировочной зависимости, статистическая оценка результата. Математическое планирование и оптимизация аналитического эксперимента с использованием дисперсионного и многомерного регрессионного анализа. Стандартные образцы. Аттестация и стандартизация методик. Аккредитация аналитических лабораторий.

3.2. Компьютерные методы в аналитической химии

Пути использования ЭВМ в аналитической химии. Многомерные данные в химическом анализе. Первичная обработка данных. Коррелированные данные; понятие об анализе главных компонентов (факторном анализе). Многомерные регрессия и градуировка. Понятие о методах классификации и распознавания образов, кластерном анализе. Построение и использование нелинейных градуировочных зависимостей. Фурье-преобразование, его использование для фильтрации шумов и снижения пределов обнаружения. Расчеты химических равновесий.

4. Автоматизация анализа

Автоматизация лабораторного анализа и производственного контроля; периодического, дискретного анализа и непрерывного анализа в потоке. Автоматизированные приборы, системы и комплексы, автоматы-анализаторы для лабораторного и производственного анализа, роботы. Примеры современных высокоэффективных аналитических приборов-автоматов. Проточно-инжекционный анализ.

5. Анализ конкретных объектов

5.1. Аналитический цикл и стадии анализа

Выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка пробы (разложение, разделение, концентрирование и другие операции), получение аналитической формы, измерение аналитического сигнала, обработка результатов измерений.

5.2. Пробоотбор и пробоподготовка

Представительность пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава; средних проб твердых, жидких и газообразных веществ; токсичных и радиоактивных проб. Основные операции перевода пробы в форму, удобную для анализа.

5.3. Основные объекты

Геологические объекты. Анализ силикатов, карбонатов, железных и полиметаллических руд. **Металлы, сплавы и продукты металлургической промышленности** (анализ черных, цветных, редких, благородных металлов и их сплавов). **Материалы атомной промышленности** (определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов и осколков деления). **Неорганические соединения.** Анализ минеральных удобрений, неорганических веществ высокой чистоты. **Органические вещества** (природные и синтетические, элементоорганические, полимеры, продукты

нефтепереработки, белки, жиры, углеводы; пестициды). Элементный анализ органических веществ.

Химические и физические методы функционального анализа. Молекулярный анализ органических объектов. Анализ высокомолекулярных веществ, органических материалов.

Биологические и медицинские объекты. Санитарно-гигиенический контроль. Клинический анализ. **Пищевые продукты.** Определение основных компонентов и примесей.

Объекты окружающей среды. Основные источники загрязнений и основные загрязнители; методы их определения. Определение суммарных показателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

Специальные объекты: токсичные и радиоактивные, взрывчатые и легковоспламеняющиеся вещества, газы, космические и археологические объекты.

Рекомендуемая основная литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2000 г.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А. Золотова). М.: Высшая школа, 2001 г.
3. У. Кунце, Г. Шведт. Основы качественного и количественного анализа. Пер. с нем. М.: Мир, 1997 г.
4. А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. Аналитическая химия. В 2-х книгах. М.: Химия. 1990 г.
5. Г. Юинг. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1989 г.
6. К.Дерффель. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир. 1994 г.
7. Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. Концентрирование следов элементов.

М.: Наука, 1988 г.

8. Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991 г.
9. Ю. Тельдеши. Радиоаналитическая химия. Пер. со словац. М.: Энергоатомиздат, 1987 г.
10. М.А. Шараф, Л.Иллмен, Б.Р. Ковальски. Хемометрика (пер. с англ). Л.: Химия, 1989 г.
11. Б.В. Айвазов. Введение в хроматографию. М.: Высшая школа, 1983 г.

Дополнительная литература

1. Ф. Сабадвари, А. Робинсон. История аналитической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1984 г.
2. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир, 1979 г.
3. К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990 г.
4. Д. Перес-Бендито, М. Сильва. Кинетические методы в аналитической химии. М.: Мир, 1991.
5. Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия, 1983 г.
6. Д.О. Горелик, Л.А. Конопелько, Э.Д. Панков. Экологический мониторинг. В 2-х томах. С.-Петербург. Крисмас. 1998 г.

**Дополнение «Химия координационных соединений»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

I. Понятие о координационном соединении

Координационная теория Вернера. Понятие о центральном атоме, координации, лигандах, координационной сфере и координационном числе, о дентатности лигандов. Сходство и различие донорно-акцепторных и ковалентных связей.

Номенклатура координационных (комплексных) соединений. Виды изомерии координационных соединений (структурная, ионизационная, сольватная, координационная, изомерия связи, оптическая).

II. Основные классы координационных соединений, пути синтеза и свойства.

Классификация комплексов по ядерности и размерности (0-, 1-, 2-, 3-мерные координационные соединения). Примеры моноядерных и полиядерных комплексов, типичные мостиковые лиганды. Общие черты и отличия кластеров и полиядерных соединений. Координационные полимеры, строительные блоки, топологическая характеристика координационных полимеров.

Классификация комплексов по лигандам. Смешанные и однородные комплексы. Комплексы с моно- и полидентатными (политопными) лигандами, хелаты, комплексонаты, комплексы с макроциклическими лигандами, клатрохелаты. Темплатный синтез.

Различные типы донорных функциональных групп, одно- и многоцентровые лиганды. Примеры лигандов, донирующих различное число электронов, σ - и π -лиганды. π -Доноры и π -акцепторы. Обратное связывание. Металлолиганды. Антикрауны.

III. Теория строения координационных соединений.

Теория кристаллического поля. Расщепление орбиталей для октаэдрической и тетраэдрической симметрии. Высоко- и низкоспиновые комплексы. Влияние лигандов и центрального атома.

Теория поля лигандов. ЛКАО σ - и π -лигандов для различных координационных полиэдров. Сущность метода углового перекрытия орбиталей.

Теорема Яна-Теллера, ее применение к координационным соединениям. Электронные конфигурации, для которых возможно/наблюдается искажение Яна-Теллера в октаэдрическом поле лигандов. Структурные и спектроскопические проявления эффекта Яна-Теллера.

Термы. Диаграммы Оргелла и Танабе-Сугано. Квантово-химические объяснения магнитных и спектральных характеристик координационных соединений. Спин-кроссовер.

IV. Равновесия с участием химических форм координационных соединений в растворах.

Формальное описание равновесий ступенчатого комплексообразования в растворе. Материальный и зарядовый баланс.

Термодинамическое описание процесса комплексообразования в растворе, роль растворителя. Методы экспериментального определения стехиометрии комплексных форм в растворе и их термодинамических характеристик.

V. Комплексообразование в водном растворе.

Представления об акваионах, комплексообразовании, образовании гидроксо- и оксо-комплексов, замещении лигандов в водном растворе, образовании, полиядерных комплексов

Ряды устойчивости. Зависимость от характеристик центрального атома (заряд, размер, координационное число) и лигандов (заряд, размер, дентатность, хелат-эффект, правило циклов Чугаева). Спектрохимический ряд, ряд Ирвинга-Вильямса. Теория жестких и мягких кислот и оснований.

VI. Реакционная способность координационных соединений в растворе.

Реакции замещения лигандов. Механизмы S_{N1} и S_{N2} . Концепция изолобальности. Взаимное влияние лигандов, эффект транс-влияния. Инертные и лабильные комплексы.

Реакции координированных лигандов, роль центрального атома. Окислительно-восстановительные реакции с участием координационных соединений.

Литература

1. В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. Координационная химия. М., Академкнига, 2007.
2. Ю.М. Киселев, Н.А. Добрынина. Химия координационных соединений. М., Академия, 2007.
3. Дж. Хьюи. Неорганическая химия. М., Химия, 1987.
4. Ю.Н. Кукушкин. Химия координационных соединений. М., Высшая школа, 1985.
5. М. Тоуб. Механизмы неорганических реакций. М., Мир, 1975.
6. К. Лэнгфорд, Г. Грей. Процессы замещения лигандов. М. Мир, 1969.
7. И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., Химия, 1976.
8. Ю.Н. Кукушкин. Реакционная способность координационных соединений. Л., Химия, 1987.
9. В.Ю. Кукушкин, Ю.Н. Кукушкин. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л., Наука, 1990.
10. Д. Киперт. Неорганическая стереохимия. М., Мир, 1985.
11. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Часть 3. Химия переходных элементов. М., Мир, 1969.
12. Ф. Басоло, Р. Пирсон. Механизмы неорганических реакций. М., Мир, 1971.
13. А.А. Дроздов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов и др. Неорганическая химия в 3-х тт. Т.3 (кн. 1, 2). Химия переходных элементов. М., Академия, 2006.
14. Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке, Металлоорганическая химия переходных металлов, М., Мир, 1989 (2 т.).
15. С.П. Губин, Г.Б. Шульпин. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск, Наука, 1984.
16. М. Грин. Металлоорганические соединения переходных элементов. М., Мир, 1972.

Составил:

к.х.н. Бурдуков А.Б.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН

Дополнение «Химия кластеров»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам

I. Общие понятия химии кластеров

1. Определение кластерных соединений. Принципиальные отличия кластерных соединений от моноядерных комплексов.
2. Распространенность кластерных соединений среди элементов Периодической системы: кластеры s-, p-, d- и f-элементов, гетероэлементные кластеры. Низковалентные и высоковалентные кластеры.
3. Типы кластерных соединений: молекулярные/островные и конденсированные кластеры переходных металлов. Фазы Цинтла.
4. Основы классификации кластерных соединений по нуклеарности, геометрии и топологии: кластеры малые, средние и гигантские; цепочечные, циклические и полиэдрические кластеры; клозо-, нидо- и арахно-кластеры.
5. Особенности координации лигандов на нескольких металлических центрах в кластерных соединениях. Классификация лигандов по числу доноримых электронов и дентатности.
6. Особенности электронной структуры кластерных комплексов переходных металлов с лигандами слабого и сильного поля.
7. Структурные особенности основных типов кластерных соединений, имеющих дискретные или протяженные металлокластерные фрагменты.

II. Кластеры переходных металлов

8. Природа связей металл-металл в кластерах различного типа: связи М-М с делокализованными электронами, связи М-М ковалентного типа с локализованными электронами. Кратные связи М-М. Особенности строения и их объяснения.
9. Синтез и строение соединений Cr, Mo, W, Re и Tc с тройными и четверными связями металл-металл.
10. Двойные связи между атомами металла: трехъядерные галогенидные комплексы рения.

11. Высоквалентные кластерные соединения. Химия галогенидных и халькогенидных кластерных комплексов Nb, Ta, Mo, W и Re: методы получения, структура, реакционная способность.
12. Материалы, содержащие конденсированные кластеры (на примере химии оксидных, галогенидных и халькогенидных кластеров). Квазиодномерные (цепочечные) и квазидвумерные (слоистые) соединения.
13. Электронная структура кластерных материалов с протяженными металл-металл взаимодействиями.
14. Методы «вырезания» островных структур из полимеров и построения координационных полимеров на основе островных структур.
15. Кластеры переходных металлов в низких степенях окисления: карбонильные и металлоорганические кластеры. Электронное строение, «магические» числа кластерных валентных электронов и устойчивость кластеров.
16. Реакции кластерных соединений, приводящие к изменению нуклеарности кластерного ядра: методы получения кластерных соединений из моноядерных комплексов, реакции конденсации малых кластеров.
17. Реакции кластеров, не приводящие к изменению нуклеарности: замещение лигандов различного типа и окислительно-восстановительные реакции.
18. Молекулярные и островные кластеры переходных металлов в высоких степенях окисления: галогениды, халькогениды и халькогалогениды. Качественные теоретические схемы их электронного строения.
19. Основные синтетические подходы к «сборке» кластерного остова. Гомо- и гетерометаллические кластеры, кластеры с включенными в остов атомами p-элементов.
20. Методы синтеза гетерометаллических кластеров: замещение и присоединение металлофрагментов. Изолобальные аналогии. Преимущества кластеров с включенными p-элементами.
21. Синтез и реакции соединений со связью Zn-Zn.
22. Активация лигандов на нескольких металлоцентрах, катализ.
23. Металлокластеры в биологии: сульфидные кластеры железа, нитрогена и феередоксины.
24. Некоторые физические свойства кластерных соединений и материалов на их основе (магнитные, электронные, в том числе сверхпроводниковые).

III. Кластеры s-, p- и f-элементов

25. Пространственное и электронное строение метиллития и родственных ему соединений. Закономерности образования многоцентровых элек-

- тронодефицитных связей в металлоорганических кластерах s- и p-элементов.
26. Кластеры бора, алюминия и галлия: сходство и различия.
 27. Анионы Цинтла. Методы синтеза и вырезания островных структур.
 28. Гетерометаллические кластеры с участием редко- и щелочноземельных металлов.
 29. Синтез, строение и свойства соединений Mg(I).
 30. Фуллерены и кластеры элементов 14 группы. Соединения с кратными связями E-E и E-M (E = элемент 14 группы, M = переходный металл).

ЛИТЕРАТУРА

1. С.П.Губин, «Химия кластеров. Основы классификации и строение», Москва, Наука, 1987.
2. Ф. А. Коттон, Р.Уолтон, «Кратные связи металл-металл», Москва, Мир, 1985.
3. Успехи химии, 1985, т.35, №4.
4. Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева, 1987, т.32, №1.
5. В. Е. Федоров, «Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения», Новосибирск, Наука, Сибирское отделение, 1988.
6. «Early Transition Metal Clusters with π -Donor Ligands», ed. M. H. Chisholm, VCH, 1995.
7. К. Эльшенбройх, «Металлоорганическая химия» пер. с нем. Ю.Ф.Опруненко и Д.С.Перекалина, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. (ISBN 978-5-9963-0203-1)
8. «Transition Metal Sulfur Chemistry», ed. E. I. Stiefel and K. Matsumoto, ACS, Washington DC, 1995.
9. «Сверхпроводимость в тройных соединениях. Т. 1. Структурные, электронные и решеточные свойства» /Перев. с англ. под ред. Э. Фишера и М. Мейпла. — М.: Мир. — 1985. — 366 с.
10. «Metal Clusters in Chemistry» /Eds. P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raihby. V. 1, 2, 3. Wiley. 1999.
11. S. Scharfe et al. «Homoatomic Zintl Ions, Cage Compounds, and Intermetalloid Clusters of Group 14 and Group 15 Elements». *Angewandte Chemie International Edition*. - 2011.- V. 50.- P.3630–3670 (doi:10.1002/anie.201001630).

12. A. Schnepf, H. Schnöckel, «Metalloid aluminum and gallium clusters: element modifications on the molecular scale?». *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, V. 114, 1793–1798.
13. S. González-Gallardo et al. «Cyclopentadiene Based Low-Valent Group 13 Metal Compounds: Ligands in Coordination Chemistry and Link between Metal Rich Molecules and Intermetallic Materials» *Chem. Rev.* 2012, V. 112, 3136–3170 (dx.doi.org/10.1021/cr2001146)
14. T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, «Endohedral Zintl Ions: Intermetalloid Clusters». *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, V. **116**, 6400–6406. (doi:10.1002/anie.200460427).
15. «Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine»; Jaouen, G., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2006, (ISBN: 978-3-527-30990-0).
16. «Cluster Chemistry: Introduction to the Chemistry of Transition Metal and Main Group Element Molecular Clusters» Guillermo Gonzalez-Moraga 1993 (ISBN 0-387-56470-5)
17. Rosenberg, E; Laine, R. «Concepts and models for characterizing homogeneous reactions catalyzed by transition metal cluster complexes». New York: Wiley-VCH., 1998, (ISBN 0-471-23930-5).
18. Jos de Jongh, L. «Physical properties of metal cluster compounds. Model systems for nanosized metal particles» New York: Wiley-VCH., 1999 (ISBN 3-527-29549-6).
19. Suss-Fink, G; Jahncke, M. «Synthesis of organic compounds catalyzed by transition metal clusters» New York: Wiley-VCH., 1998 (ISBN 0-471-23930-5).
20. Braunstein, P; Rose, J. «Heterometallic clusters for heterogeneous catalysis» New York: Wiley-VCH., 1998 (ISBN 0-471-23930-5).
21. A. Stasch, C. Jones, «Stable dimeric magnesium(I) compounds: from chemical landmarks to versatile reagents», *Dalton Trans.*, 2011, 40, 5659–5672 (doi:10.1039/C0DT01831G).
22. Benjamin Oelkers, Mikhail V. Butovskii, and Rhett Kempe, «f-Element–Metal Bonding and the Use of the Bond Polarity To Build Molecular Intermetalloids» *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 13566 – 13579 (DOI: 10.1002/chem.201200783)

Програму составил д.х.н., С.Н. Конченко

**Дополнение «Супрамолекулярная химия»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

Общие положения супрамолекулярной химии

- 1. Основные понятия и определения.** Предмет и объекты супрамолекулярной химии. Рецептор. Субстрат. Молекулярное распознавание. Супрамолекулярный комплекс. Супрамолекулярные ансамбли. Соединения включения. Клатраты. Мицеллы.
- 2. Виды межмолекулярных взаимодействий.** Ван-дер-Ваальсовские, диполь-дипольные, ион-дипольные и дисперсионные взаимодействия. Водородная связь. Методы расчета энергий таких взаимодействий. Системы ван-дер-Ваальсовских радиусов.

Молекулярное распознавание

- 3. Принципы молекулярного распознавания.** Комплементарность (геометрическое и энергетическое соответствие) рецептора и субстрата. Принцип «ключ–замок». Молекулярные рецепторы. Монотопные и политопные рецепторы. Молекулы-сорецепторы и множественное распознавание. Кавитанды.
- 4. Распознавание ионных субстратов.** Макроциклические рецепторы: краун-эфиры, каликсарены и др. Макроциклический эффект. Сферическое распознавание (криптанты, криптатный эффект). Тетраэдрическое распознавание (связывание ионов аммония). Распознавание анионных субстратов.

Супрамолекулярные ансамбли

- 5. Молекулярные кристаллы.** Молекулярные кристаллы, смешанные молекулярные кристаллы. Закономерности образования молекулярных кристаллов, принцип плотнейшей упаковки.
- 6. Общие сведения о клатратах.** Классификация клатратных соединений (клеточные, каналные и слоистые; моно- и макромолекулярные). Термодинамическая устойчивость каркаса хозяина.
- 7. Примеры клатратных соединений.** Клатраты гидрохинона, фенола, соединения Дианина. Гексахозяин. Клатраты Шеффера. Соединения

Гоффмана-Ивамото и каркасные цианиды. Клатратные гидраты, ионные клатратные гидраты. Цеолиты и клатросилы. Клатраты мочевины и тиомочевины.

8. Слоистые соединения включения. Соединения графита. Слоистые сульфиды металлов. Глины.

9. Пористые металл-органические координационные полимеры. Принципы дизайна. Основные виды строительных блоков и мостиковых лигандов. Слоистые и каркасные соединения. Микро- и мезопористые металл-органические каркасы. Типы канальных структур. Пористость: обмен и удаление гостевых молекул, сорбция газов, удельная площадь внутренней поверхности.

10. Применение соединений включения. Клатрация, как способ выделения и разделения веществ. Разделение изомеров, энантиомеров. Хранение и разделение газов. Стабилизация нестойких молекул и радикалов. Стереоспецифическая полимеризация. Супрамолекулярный катализ. Соединения включения в технике, биологии, медицине, геологии и астрофизике.

11. Мицеллы. Полиморфизм мицелл. Условия упаковки молекул поверхностно-активных веществ в мицеллах различной формы (по Дж. Израелашвили). Гидрофобный эффект. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Температурная область мицеллообразования. Точка Крафта. Точка помутнения. Основные факторы, влияющие на ККМ. Теоретическое описание процессов мицеллообразования. Квазихимический и псевдофазовые подходы (по А.И. Русанову).

12. Применение мицелл. Мицеллы в процессах экстракционного разделения и концентрирования веществ. Мицеллы в аналитической химии. Мицеллярный синтез наночастиц. Мицеллярный катализ. Мицеллярный транспорт. Мицеллы в процессах нефтewытеснения, очистки от загрязнений, биологии и медицине.

Литература.

1. Дж.В. Сид, Дж.Л. Этвуд, Супрамолекулярная химия, в 2-х т., М. Академкнига, 2007
2. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы /Пер. с англ. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. — 334 с.
3. А.И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы (любое издание)
4. А.И. Китайгородский, Смешанные кристаллы (любое издание)
5. Дядин Ю. А., Удачин К. А., Бондарюк И.В. Соединения включения: Учебное

- пособие. — Новосибирск: Из-во НГУ, 1988. — 92 с.
6. Нестехиометрические соединения. под.ред. Л. Манделькорна, М., Химия, 1971
 7. Химия комплексов «гость-хозяин», под.ред. Ф.Фегтле и Э. Вебера, М. Мир, 1988
 8. J.W. Steed, D.R. Turner, K.J. Wallace, Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry, J.Wiley and Sons, 2007
 9. Comprehensive Supramolecular Chemistry, Eds. J.L. Atwood, J.E. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, Pergamon Press, V.1-10.
 10. Выпуск «Газовые гидраты», Российский химический журнал, т.XLVII(3), 2003
 11. Т.В. Родионова, Д.В. Солдатов, Ю.А. Дядин, Газовые гидраты в экосистеме Земли, Химия в интересах устойчивого развития, т.6, сс.51-74 (1998)
 12. С.А. Koh, E.D. Sloan, Natural Gas Hydrates: Recent Advances and Challenges in Energy and Environmental Applications, AIChE Journal, 53(7), pp. 1636-1643 (2007)
 13. В.А. Истомина, В.С. Якушев, Газовые гидраты в природных условиях. М. Недра, 1992
 14. Ю.А. Дядин, К.А. Удачин, Клатратные полигидраты пералкилониевых солей и их аналогов. ЖСХ. т.28(3), сс.75–116 (1987).
 15. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты).- М.: Наука, 1991. - 251 с.
 16. Штыков С.Н. Организованные наносистемы в аналитической химии // Успехи аналит. химии: к 75-летию акад. Ю.А. Золотова. М.: Наука, 2007. С.301-308.
 17. Солюбилизация, мицеллообразование и микроэмульсии. Под ред. Миттела К.Л.. М.: Мир, 1980. 598 с.
 18. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Химия, 1992. 280 с.
 19. Мчедлов-Петросян О.П., Лебедь А.В., Лебедь В.И. Коллоидные поверхностно-активные вещества Учебно-методическое пособие. 2-е изд. Харьков.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009. 72 с.
 20. Микроэмульсии. Структура и динамика. / Под ред. С.Е. Фриберга и П. Ботореля. М.: Мир, 1990. 320 с.
 21. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества М.: Мир. 1966. 260 с.

Составили:

Чл.-корр. д.х.н. Федин В.П.

к.х.н. Самсоненко Д.Г.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН

**Дополнение «Термодинамические и кинетические методы
исследования неорганических систем»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

- I. Основы термодинамики. Первое начало термодинамики, внутренняя энергия, теплоемкость. Второе начало термодинамики и условия физико-химического равновесия. Гомогенные и гетерогенные системы, правило фаз Гиббса.
- II. Растворы, парциальные мольные величины и способы их определения. Термодинамические потенциалы, закон действующих масс и константы химических равновесий. Химическая переменная.
- III. Методы получения термодинамической информации о фазах и равновесиях: калориметрия, тензиметрия, масс-спектрометрия, газовая хроматография, оценочные методы.
- IV. Расчеты термодинамических величин из экспериментальных данных: стандартные энтальпия, энтропия и свободная энергия индивидуальных веществ; химические равновесия с участием газовой фазы.
- V. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнения Клайперона и Клаузиуса- Клайперона. Фазовые диаграммы, критические константы, сверхкритические флюиды. Фазовые переходы в твердом теле: энантиотропные и монотропные полиморфные переходы, правило ступеней Оствальда.
- VI. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Коллигативные свойства: понижение давления пара растворителя, повышение температуры кипения растворителя, понижение температуры замерзания растворителя, осмотическое давление. Использование измерений коллигативных свойств для определения термодинамических характеристик системы.
- VII. Равновесная электрохимия. Ионы и электроды. Активности ионов и стандартные состояния. Модель ионов в растворе. Теория Дебая-Хюккеля. Электрохимический потенциал. Термодинамика электрохимических систем. Гальванические элементы. Стандартные электродные потенциалы. Способы измерения э.д.с. Термодинамические данные, получаемые из э.д.с. гальванических элементов.
- VIII. Физикохимия дисперсных систем. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Диффузия, флуктуация. Осмотическое

давление в золях и растворах ВМС. Правило фаз в применении к дисперсным системам. Оптические свойства дисперсных систем. Капиллярные явления. Уравнение Лапласа. Поверхностное натяжение. Давление паров и растворимость веществ в зависимости от радиуса кривизны поверхности дисперсной фазы. Уравнение Томсона (Кельвина) и Гиббса-Фрейндлиха-Оствальда. Коллоидные ПАВ (собственно ПАВ). Мицеллообразование в растворах. Константа процесса, тепловые и энтропийные эффекты, роль гидрофобных взаимодействий. Фазовая диаграмма ионогенных ПАВ. Точка Крафта, температурная зависимость ККМ. Влияние электролитов на мицеллообразование.

IX. Химическая кинетика. Методы получения кинетической информации: изменение давления, спектроскопия, электрохимические методы, другие методы. Скорость по компоненту и истинная скорость реакции. Законы скоростей и константы скорости. Зависимость скорости от температуры. Порядок реакции и её молекулярность. Определение закона скорости: интегральные уравнения. Односторонние реакции первого порядка. Односторонние реакции второго порядка. Обратимые реакции первого порядка. Сложные реакции. Квазистационарные и квазиравновесные приближения. Механизмы химических реакций. Катализ и индукция. Цепные реакции.

Литература:

1. П.Эткинс «Физическая химия» Из-во «Мир», Москва 1980 г. т.1,2.
2. Ф.Даниэльс, Р.Олберти Из-во «Мир», Москва 1978 г.
3. Д.Г.Кнорре, Л.Ф.Крылова, В.С.Музыкантов. «Физическая химия» Из-во «Высшая школа» Москва, 1990 г.
4. И.Пригожин, Р.Дефэй. «Химическая термодинамика» Из-во «Наука» Сибирское отделение, Новосибирск, 1966 г.

Составил:

к.х.н. Самойлов П.П.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН

**Дополнение «Дифракционные методы исследования»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

I. Основные понятия из теории симметрии кристаллов

1) Ближний и дальний порядок в структуре твердого тела и жидкости. Симметрия, операции и элементы симметрии. Точечные группы симметрии, их символика и классификация. Взаимодействие элементов симметрии.

2) Трансляции и координатные системы кристаллов. Кристаллическая решетка. Элементы симметрии, совместимые с решеткой. Сингонии. Решетки Бравэ, их типы, число, символика.

3) Пространственные (федоровские) группы симметрии, их классификация и символика, примеры. Индексы кристаллографической плоскости. Понятие об обратной решетке.

II. Общая кристаллохимия

4) Размер атомов и ионов. Системы атомных и ионных радиусов. Типы химической связи в кристаллах. Координационные полиэдры. Способы представления кристаллических структур.

5) Основные структурные мотивы: молекулярные (островные), цепочечные, слоистые, каркасные, координационные.

6) Принцип плотнейшей упаковки шаров, коэффициент упаковки. Важнейшие плотные и плотнейшие шаровые упаковки (ОЦК, ГЦК, ГПУ), типы пустот в них. Правила Полинга.

7) Понятие изоморфизма. Виды изоморфного замещения. Типы твердых растворов. Предел изоморфной замещимости, правило Юм-Розери. Правила Вегарда, Ретгерса.

8) Стехиометрические и нестехиометрические соединения. Полиморфизм, политипия. Изменения структуры при фазовых переходах. Сверхструктурное упорядочение.

III. Рентгеновская дифракция

9) Основные сведения о физике рентгеновских лучей: получение и свойства. Источники рентгеновского излучения. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Характеристическое излучение. Способы монохроматизации рентгеновского излучения.

10) Дифракция рентгеновских лучей. Уравнения дифракции Лауэ и Брэгга-Вульфа. Аппаратура для рентгеновского анализа и техника эксперимента. Способы регистрации рентгеновского излучения.

11) Отличие рентгенографического эксперимента для монокристалла и порошка. Исследования монокристаллов. Факторы, влияющие на интенсивность отражения. Структурная амплитуда. Погасания.

12) Методы расшифровки структуры. Параметры структурной модели, уточнение структуры. Критерии достоверности структурной модели.

13) Исследования поликристаллических образцов. Рентгеновские дифрактометры. Схема Брега-Брентано. Схема Дебая-Шеррера. Факторы, влияющие на интенсивность и профиль рефлексов.

14) Индицирование отражений. Качественный рентгенофазовый анализ. Расчет теоретических рентгенограмм. Использование метода порошка в рентгеноструктурном анализе. Метод Ритвельда (полнопрофильный анализ).

15) Нахождение параметров элементарной ячейки по рентгенограммам поликристаллических образцов. Источник ошибок в определении межплоскостных расстояний и параметров ячейки. Зависимость точности определения межплоскостных расстояний от угла отражения. Методы прецизионного определения параметров ячейки.

16) Применение порошковой рентгенографии в химии: изучение фазовых диаграмм, полиморфизма и др. Количественный фазовый анализ. Влияние текстуры на интенсивность линий. Чувствительность рентгенофазового анализа.

17) Анализ профилей дифракционных отражений. Влияние величины кристаллов и несовершенств решетки на вид рентгенограммы. Способы определения размеров кристаллов и микронапряжений.

18) Малоугловое рассеяние. Рассеяние на некристаллических веществах. Интенсивность рассеяния от неупорядоченных систем. Функция межатомных расстояний. Ближний порядок в аморфных телах.

IV. Специфика и структурные возможности электронографии и нейтронографии. EXAFS-спектроскопия

19) Электронная микроскопия. Взаимодействия электронов с веществом. Основные эффекты. Типы электронных микроскопов. Основные методы визуализации объектов в электронной микроскопии. Интерпретация изображений.

20) Просвечивающая электронная микроскопия. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия. Подготовка объектов для исследований и особые требования к ним. Рентгеновский микроанализ (EDX). Локальный анализ состава по электронным спектрам.

21) Электронография. Дифракция электронов. Преимущества и недостатки электронной дифракции по сравнению с рентгеновской дифракции. Совместное использование электронной и рентгеновской дифракции для исследования новых соединений.

22) Нейтронография. Источники излучения. Специфика взаимодействия с веществом. Отличие от рассеяния электронов и рентгеновских лучей. Преимущества нейтронографии. Магнитная нейтронография.

23) EXAFS-спектроскопия. Физические основы. Методы исследования атомной структуры вещества по EXAFS-спектрам. Получение первичной структурной информации о новых химических соединениях. Преимущества и недостатки EXAFS-спектроскопии.

Рекомендуемая литература:

Чупрунов Е. В., Хохлов А. Ф., Фаддеев М. А. Кристаллография. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 2000.

Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.

Порай-Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высш. шк., 1982.

Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000.

Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974.

Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х т. М.: Мир, 1988.

Современная кристаллография / Под ред. Б. К. Вайнштейна. М.: Наука, 1979. Т. 1, 2.

Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. М.: Мир, 1987.

Громилов С. А. Введение в рентгенографию поликристаллов. – Новосибирск: НГУ, 2009.

1. Мышляев М.М., Бушнев Л.С., Колобов Ю.Р.. Электронная микроскопия. – Томск: изд. ТГУ. 1990.

2. Хирш П. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. - М.: Мир, 1968.

3. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

Фетисов Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. — М.: Физматлит, 2007. — 672 с.

Составил:

д.х.н. Шубин Ю.В.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН

**Дополнение «Спектральные и квантово-химические методы
исследования»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

Квантово-химические расчеты

1. **Неэмпирические (*ab initio*) методы квантовой химии.** Уравнение Шредингера и основные приближения, используемые при его решении. Метод Хартри-Фока. Функции базисного набора для атомов. Приближение ЛКАО. Расчёты в случае открытых оболочек. Конфигурационное взаимодействие. Преимущества и ограниченность неэмпирических методов расчёта.
2. **Теория функционала плотности.** Модель Томаса — Ферми. Теорема Хоэнберга — Кона. Уравнение Кона-Шэма. Функционалы обменной и корреляционной энергии. Функции базисного набора для атомов. Расчёты для систем с открытыми оболочками в теории функционала плотности. Преимущества и ограниченность теории функционала плотности.
3. **Полуэмпирические методы квантовой химии.** Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Принципы параметризации полуэмпирических методов. Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля. Иерархия методов квантовой химии.
4. **Топологические методы квантовой химии.** Электронная плотность. Топологические свойства электронной плотности. Метод локализации электронной плотности – функция электронной локализации (ELF). Метод атома в молекулах (AIM). Критические точки. Соотношение Пуанкаре—Хопфа. Понятие катастрофы для молекулярных систем.
5. **Релятивистские эффекты** в методах квантовой химии и химическом связывании. Уравнение Дирака. Волновые функции для атома водорода в релятивистском случае. Расщепление p-, d- уровней в кристаллическом поле октаэдра и тетраэдра. Эффект скорости, эффект Дарвина, эффект спин-орбитального взаимодействия.

Ядерный магнитный резонанс

6. **Основы метода.** Ядерный парамагнетизм. Явление резонанса. Уравнения Блоха. Время спин-решеточной и время спин-спиновой релаксации. Заселенность уровней энергии, насыщение. Спиновая температура.

Спиновое эхо. Методология эксперимента для жидких и твердых тел. Шкала электромагнитных волн и диапазоны метода ЯМР.

7. **Электростатические взаимодействия** и уширение спектральных линий. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия. Квадрупольные эффекты первого и второго порядков. Сильные и слабые магнитные поля. Сужение квадрупольной ширины, обусловленное молекулярным движением.
8. **Магнитное дипольное уширение** резонансных линий. Гамильтониан магнитного дипольного взаимодействия. Форма спектральной линии двухспиновой и трехспиновой молекулы. Метод моментов. Сужение магнитной дипольной ширины, обусловленное молекулярным движением.
9. **Магнитные взаимодействия ядер с электронами** в твердых телах и жидкостях. Гамильтониан электронно-ядерного взаимодействия. Химический сдвиг. Теория Рэмзи. Косвенная ядерная связь. Найтовский сдвиг. ЯМР в антиферромагнитных и ферромагнитных веществах. Ядерный эффект Оверхаузера. Химическая поляризация ядер.
10. **Импульсные методы ЯМР**. Вращение под магическим углом. ЯМР в двух измерениях (методики NOESY, COSY и EXSY). ЯМР-интроскопия.

Электронный парамагнитный резонанс

11. **Основы метода**. Электронный парамагнетизм. Явление резонанса. Классы веществ и условий, в которых должен наблюдаться ЭПР. Время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Основные параметры спектров ЭПР. Методология эксперимента ЭПР. Шкала электромагнитных волн и диапазоны метода ЭПР.
12. **Гамильтониан взаимодействий электронов**. Кинетическая и потенциальная энергия электронов. Спин-орбитальное взаимодействие. Взаимодействие электронного спинового и орбитального магнитных моментов с внешним магнитным полем. Понятие g-фактора. Магнитное взаимодействие ядерного спина с электронным спиновым и орбитальными моментами. Сверхтонкая структура спектров ЭПР.
13. **Влияние подвижности** молекулярных фрагментов на спектры ЭПР. Случаи быстрого и медленного вращения. Спиновые метки. Изучение химических реакций методом ЭПР.
14. **Применение метода ЭПР**. Соединения разного агрегатного состояния и ЭПР. Строение парамагнитных комплексов d- и f- элементов. Примесные полупроводники. Металлы. Дефекты решетки.
15. **Модификация метода ЭПР**. Метод спинового эха в ЭПР. Метод двойного электронно-ядерного резонанса. Ограничения метода ЭПР.

Электронная спектроскопия

16. **Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях**. Шкала электромагнитных волн и диапазоны электронной спектроскопии. Принцип

Франка - Кондона. Характеристики электронных состояний многоатомных молекул: энергия, волновые функции, мультиплетность, время жизни.

17. **Симметрия и номенклатура электронных состояний.** Классификация и отнесение электронных переходов. Интенсивности полос различных переходов. Правила отбора и нарушения запрета.
18. **Люминесценция** (флуоресценция и фосфоресценция). Основные характеристики люминесценции (спектры поглощения и спектры возбуждения, времена жизни возбужденных состояний, квантовый и энергетический выход люминесценции). Закономерности люминесценции (закон Стокса - Ломмеля, правило Левшина, закон Вавилова). Тушение люминесценции. Практическое использование количественного люминесцентного анализа.

Рентгеновские методы исследования

19. **Природа рентгеновских спектров.** Зависимость частоты перехода краев поглощения или линий испускания от величины порядкового номера элемента (закон Мозли). Взаимосвязь рентгеновских спектров поглощения и характеристических спектров испускания. Классификация рентгеновских методов анализа. Анализ по первичному рентгеновскому излучению (рентгеноэмиссионный). Анализ по вторичному рентгеновскому излучению (рентгенофлуоресцентный). Закон Брэгга - Вульфа.
20. **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия** (электронная спектроскопия для химического анализа - ЭСХА). Метод ЭСХА как непосредственный экспериментальный метод измерения величины энергии химической связи. Возможности ЭСХА для анализа поверхностей.
21. **Рентгеновские спектры.** Эмиссионные спектры. XANES – спектроскопия. EXAFS-спектроскопия как метод структурного анализа твердого тела и его поверхности.
22. **Теория колебательной структуры в фотоэлектронных и рентгеновских спектрах молекул.** Одночастичное гармоническое приближение. Колебательная структура рентгеновских эмиссионных спектров, интерференция электронных колебательных состояний. Влияние релаксации на потенциальные кривые рентгеновских состояний.
23. **Многэлектронные эффекты в рентгеновских и электронных спектрах.** Фотоэлектронные спектры нижних валентных орбиталей: влияние супер-Костер-Крониговских процессов. Теория Оже-спектров в первом порядке теории возмущений. Многэлектронные эффекты в рентгеновских абсорбционных спектрах: shake-up, shake-off-возбуждения в ближней и далекой тонкой структуре. Сателлиты кратной ионизации в рентгеновских эмиссионных спектрах.

Магнетохимия

- 24. Основы метода.** Парамагнетизм свободных ионов и атомов. Магнитная индукция, магнитная проницаемость и магнитная восприимчивость вещества. Методы измерения магнитной восприимчивости. Единицы измерения магнитной восприимчивости. Метод магнитного разбавления.
- 25. Типы магнитного поведения вещества.** Диамагнетизм. Аддитивная схема Паскаля. Идеальный диамагнетизм. Парамагнетизм. Антиферромагнетизм. Ферромагнетизм. Ферримагнетизм. Магнитные фазовые переходы.
- 26. Теория магнитной восприимчивости Ван-Флека.** Уравнение Ван-Флека. Закон Кюри. Закон Кюри-Вейса. Парамагнетизм Ван-Флека. Эффективный магнитный момент.
- 27. Магнитные свойства обменных кластеров.** Модель Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека. Обменные кластеры в координационной химии. Температурная зависимость эффективного магнитного момента двухъядерных кластеров.
- 28. Магнетизм и химическая связь.** Определение структуры координационного узла комплексов. Тетраэдрические комплексы с sp^3 -гибридными связями. Квадратно-планарные комплексы с dsp^2 -гибридными связями. Современные приложения магнетохимического метода в различных областях науки.

Колебательная спектроскопия. Инфракрасные спектры и комбинационное рассеяние света

- 29. Классическая задача о колебаниях многоатомных молекул.** Частоты нормальных колебаний молекул. Естественные координаты. Силовые постоянные. Учет симметрии молекулы. Симметрия нормальных колебаний, координаты симметрии.
- 30. Квантово-механический подход к описанию колебательных спектров.** Уровни энергии, их классификация, фундаментальные, обертоновые и составные частоты. Нулевые колебания. Интенсивность полос колебательных спектров. Правила отбора и интенсивность в ИК поглощении и в спектрах КР.
- 31. Анализ нормальных колебаний молекулы по экспериментальным данным.** Сопоставление ИК и КР спектров и выводы о симметрии молекулы. Характеристичность нормальных колебаний. Ограничения концепции групповых частот. Определение силовых полей молекулы и проблема их неоднозначности. Использование изотопических разновидностей молекул. Корреляция силовых постоянных с другими параметрами и свойствами молекул.
- 32. Применение методов колебательной спектроскопии** для качественного и количественного анализов и другие применения в химии. Специфичность колебательных спектров. Исследования динамической изомерии, равновесий, кинетики реакций.

33. *Техника и методики ИК спектроскопии и спектроскопии КР.* Шкала электромагнитных волн и диапазоны методов колебательной спектроскопии. Аппаратура ИК спектроскопии, прозрачные материалы, приготовление образцов. Аппаратура спектроскопии КР, преимущества лазерных источников возбуждения.

Литература.

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: Издательство иностр. лит., 1963.
2. Абрагам А., Блини Б., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, пер. с англ., т. 1-2, М., 1972-73;
3. Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, 2 изд., М., 1972;
4. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие для вузов. Издательство: Академия ИЦ, 2008 г. – 383 с.
5. Бейдер Р. «Атомы в молекулах. Квантовая теория.» — М.: Мир, 2001. — 532 с.
6. Вульфсон С. Г. Молекулярная магнетохимия. М.: Наука, 1991. 262 с.
7. Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. «Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии». М., "Наука", 1976.
5. P.Руукко. «Relativistic Effects in Structural Chemistry» Chem. Rev. 1988, 88, 563-594.
8. Дероум А. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. - 403 с.
9. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. 2010. 376 с.
10. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971.
11. Керрингтон А., Маклечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
12. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х частях. М: изд. Мир, 1987.
13. Людвиг Дж., Вудбери Г., Электронный спиновой резонанс в полупроводниках, пер. с англ., М., 1964.
14. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Саган. Рентгеновские спектры и химическая связь. Киев, 1981.
15. Нефедов В. И., Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений, М., 1984.
16. Немошкаленко В. В., Алешин В. Г., Электронная спектроскопия кристаллов, 2 изд., К., 1983;
17. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. - М.: Мир, 2006. - 683 с.
18. Ракитин Ю. В., В. Т. Калинин Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 272 с.
19. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. — М.: Мир, 1981.
20. Столяров К.П., Химический анализ в ультрафиолетовых лучах, М.-Л., 1965;
21. Цирельсон В.Г. «Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела». Учебное пособие. 2010 г.-496 с.

22. Эмсли Дж. Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения.- М.: Мир, 1968.- 1.- 630 с.; 1969.- 2.- 468 с.
23. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях: Пер. с англ. под ред. К. М. Салихова, М.: Мир, 1990.
24. Эткинс П., Саймоне М., Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, пер. с англ., М., 1970;

Дополнительная литература

1. А.В. Кондратенко, Л.Н. Мазалов, И.А. Тополь. Высоковозбужденные состояния молекул. Новосибирск: Наука, 1982.
2. Берсукер И.Б. «Строение и свойства координационных соединений». М., "Химия", 1971.
3. Габуда С.П., Плетнев Р.Н., «Применение ЯМР в химии твердого тела» Екатеринбург 1996, 467 с.
4. Габуда С.П., Плетнев Р.Н., Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии Наука, 1988 , 213 с.
5. Габуда С.П., Козлова С.Г. «Неподеленные электронные пары и химическая связь в молекулярных и ионных кристаллах». Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009 г., 164 с.,
6. Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009 г., 189 с.
7. Л.Н.Мазалов и др. Рентгеновские спектры молекул. Новосибирск, 1997.
8. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. Новосибирск: Наука, 1982.
9. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии (растворы и жидкости), 2009.

Составила:

д.х.н. Козлова С.Г.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН

**Дополнение «Физическая химия растворов и коллоидных
(ультрадисперсных) систем»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

1. Общие свойства растворов

Способы выражения концентраций компонентов в растворах. Идеальные растворы. Энтальпия и энтропия образования, химические потенциалы компонентов идеального раствора. Давление насыщенного пара жидких растворов, законы Рауля и Генри. Неидеальные растворы и их свойства. Химические потенциалы.

Стандартные состояния для химических потенциалов компонентов неидеальных растворов. Активности компонентов. Коэффициенты активности и их определение. Уравнение Гиббса—Дюгема. Парциальные мольные величины, их определение на примере бинарных систем.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Осмотические явления.

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие. Степень диссоциации. Активность и среднеионные коэффициенты активности в растворах электролитов. Основные положения и выводы теории Дебая, потенциал ионной атмосферы. Уравнение Дебая—Хюккеля. Многокомпонентные растворы электролитов, правило Харнеда.

2. Электрохимия растворов

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Зависимость электропроводности от концентрации для сильных и слабых электролитов. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Закон Фарадея.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, связь с энергией Гиббса и энтропией реакции в элементе.

Понятие электродного потенциала, водородная шкала, связь с константой равновесия. Уравнение Нернста. Полуэлементы сравнения, диффузионный потенциал, цепи с переносом и без переноса. Определение

концентраций компонентов и коэффициентов активности на основе измерений ЭДС цепей.

3. Сложные равновесия в растворах

Равновесия комплексообразования в растворе, константы образования (полные, частные). Связь констант с термодинамическими характеристиками процесса, энтальпийный и энтропийный вклады. Влияние температуры на константу равновесия. Влияние сольватации.

Способы определения констант равновесий: метод растворимости, из измерений ЭДС цепей с переносом, из спектрофотометрических данных. Вспомогательные функции (доли форм, функция Ледена, функция образования (Бьеррума, среднее лигандное число)).

Ступенчатое замещение лигандов, константы замещения. Закономерности комплексообразования: ступенчатые эффекты (полный, статистический, лиганд-эффект); хелат- и макроциклический (клеточный) эффекты; деление на классы А и Б.

Кинетика комплексообразования: основные механизмы.

Кислотно-основные равновесия, в том числе многоступенчатые. Константы диссоциации, протонирования, основности. Буферные системы, расчет рН для буферных систем. Влияние рН раствора на глубину комплексообразования на примере ЭДТА.

4. Коллоидные (ультрадисперсные) системы.

Дисперсность. Классификация дисперсных систем. Наночастицы и кластеры. Получение дисперсных систем диспергационными и конденсационными методами. Броуновское движение. Теория Эйнштейна-Смолуховского. Диффузия сферических и несферических частицы. Осмос. Седиментационно-диффузионное равновесие.

Рассеяние света малыми частицами (по Рэлею). Рассеяние света на флуктуациях концентрации (по Дебаю). Статическое и динамическое рассеяние (теоретические основы). Абсорбция света и окраска коллоидных систем. Основы теории Ми.

Дисперсионный анализ коллоидных систем. Понятие эффективной сферы. Полидисперсность и ее критерии. Среднечисленный, среднеповерхностный, средневесовой, z-усредненный диаметры и другие молекулярно-массовые характеристики распределения частиц.

Методы определения размеров частиц. Криоскопия, осмометрия, эбулиоскопия. Ситовой, седиментационный, вискозиметрический и хроматографический методы. Определение гидродинамического диаметра фотон-корреляционной спектроскопией. Определение молекулярной массы (метод Дебая).

Методы определения концентрации частиц. Ультрамикроскопия (стационарная и проточная). Счетчик Култера. Микроскопия (оптическая и электронная).

Уравнение адсорбции Гиббса. Метод слоя конечной толщины. Мономолекулярная адсорбция. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Поверхностная активность. Адсорбция поверхностно-активных веществ. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ. Экспериментальные методы определения поверхностного и межфазного натяжений.

Теории двойного электрического слоя. Теория Гельмгольца. Классическая теория Гуи-Чепмена. Модифицированная теория Гуи. Теория специфической адсорбции Штерна. Электрокинетический потенциал. Электроосмос. Электрофорез. Экспериментальные методы определения электрокинетического потенциала.

Основные положения устойчивости дисперсных систем. Коагуляция под действием электролитов. Кинетика быстрой коагуляции (по Смолуховскому). Теория устойчивости ДЛФО. Стерическая и осмотическая составляющие расклинивающего давления. Кинетика медленной коагуляции (теория Фукса). Обратимость коагуляции (пептизация, редиспергирование).

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Температурная область мицеллообразования. Точка Крафта. Точка помутнения. Основные факторы, влияющие на ККМ. Мицеллообразование в неводных средах. Теоретическое описание мицеллообразования. Квазихимический и псевдофазовые подходы (по А.И. Русанову).

Полиморфизм мицелл. Условия упаковки монослоя ПАВ в мицеллах различной формы (по Дж. Израелашвили). Гидрофобный эффект. Электростатика обратной мицеллы (специфика двойного электрического слоя в обратных мицеллах). Мицеллы и супрамолекулярная химия.

Солубилизационная емкость. Способы описания солубилизации (геометрический подход). Локализация солубилизаторов. Сольватохромные эффекты в мицеллах. Мицеллы в процессах разделения и концентрирования

веществ. Особенности мицелл как нанореакторов. Специфика протекания химических реакций в мицеллах. Синтез наночастиц в мицеллах.

5. Экстракция

Основные понятия и количественные характеристики разделения и концентрирования, коэффициенты распределения и разделения. Место и роль разделения и концентрирования в анализе и технологии. Классификация методов разделения и концентрирования.

Основы термодинамики экстракционных равновесий (количественное описание). Основные типы экстракционных реакций и выражения для коэффициентов распределения через константы равновесий, влияние основных факторов (рН, концентрации экстрагента, комплексообразования в водной фазе).

Катионообменная экстракция; анионообменная экстракция; координационная экстракция; экстракция внутрикомплексных соединений. Гидратно-сольватный механизм. Экстракция смесями экстрагентов (бинарная экстракция).

Нетрадиционные способы жидкостной экстракции (жидкомембранная, трехфазная, мицеллярная экстракции, экстракция твердыми экстрагентами, супрамолекулами т. д.). Экстракционные методы в химии, анализе и технологии благородных металлов. Преимущества и недостатки жидкостной экстракции по сравнению с другими методами разделение и концентрирования.

Литература

1. Д. А. Фридрихсберг «Курс коллоидной химии» Л.: Химия, 1984. 367с.
2. Е. Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А. Амелина «Коллоидная химия» М.: Высшая школа. 2004. 444 с.
3. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура «Коллоидные поверхностно-активные вещества» М.: Мир. 1966. 260 с.
4. А.И. Русанов «Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ» СПб: Химия, 1992. 280 с.
5. «Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии» /Под ред. К.Л. Мителла М.: Мир. 1980. 598 с.
6. Г.Р. Кройт «Наука о коллоидах» М., Издатинлит, 1955. 538 с.
7. В.Н. Цветков «Жесткоцепные полимерные молекулы» Л.: Наука. 1986. 380 с.
8. «Микроэмульсии. Структура и динамика.» / Под ред. С.Е. Фриберга и П. Ботореля. М.: Мир, 1990. 320 с.
9. Л. М. Гиндин «Экстракционные процессы и их применение». М.: Наука, 1984.

10. Меретуков. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. 1985. Москва: Металлургия.
11. Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991. 255 с.
12. Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
13. А. Мицуике. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986. 151 с.
14. Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 272 с.
15. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе. 1978. Новосибирск: Наука.
16. Бек М., Надьпал М. Исследование комплексообразования новейшими методами. 1989. Москва: Мир.
17. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. 1983. Москва: Мир.
18. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Т. 1.
19. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. 1966. Новосибирск: Наука.
20. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. ИЛ, М., 1963.
21. И. Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова. Электрохимия. М, «Мир», 1977.

Составили:

д.х.н. Булавченко А.И.

д.х.н. Миронов И.В.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН

**Дополнение «Функциональные материалы»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

Введение

Различные принципы классификации материалов. Типы функциональных материалов (по составу, структуре, свойствам и областям применения, многофункциональные материалы). Физико-химические принципы конструирования новых материалов. Приемы химической комбинаторики.

1. Общие положения

Специфика химии твердого состояния. Классификация твердых веществ. Кристаллические твердые тела. Монокристаллическое, поликристаллическое и нанокристаллическое состояния твердых веществ. Однофазные и гетерофазные кристаллические тела. Аморфные твердые вещества. Стекла. Некристаллические наночастицы. Микро и мезопористые твердые тела. Жидкие кристаллы.

2. Классификация материалов с точки зрения проводимости и их основные свойства: проводники (электронные и ионные), полупроводники, диэлектрики (изоляторы).

Зонная структура кристаллов. Образование зон в результате перекрывания орбиталей. Уровень Ферми. Химический потенциал. Заселенность зон, ее влияние на электрофизические свойства кристаллов. Валентная зона, запрещенная зона, зона проводимости. Металлы и диэлектрики. Собственные и примесные полупроводники. Электронная и дырочная проводимость. Общие представления о методах расчета зонной структуры кристаллов. Границы применимости зонной модели.

3. Основные свойства полупроводников, диэлектриков и металлов

Электрические свойства (электропроводность, удельная электропроводность полупроводников и диэлектриков, диэлектрическая проницаемость и поляризация). Тепловые свойства (теплопроводность, теплоемкость, тепловое расширение, термоэлектрические явления).

Оптические свойства (поглощение, спектры испускания, спектры поглощения, люминесценция, поляризация света, отражение и преломление, прозрачность).

Магнитные свойства. Диамагнетизм. Парамагнетизм. Ферромагнетизм.

Механические свойства (твердость, упругость, прочность, пластичность, хрупкость).

Трибологические свойства. Акустические свойства.

4. Полупроводниковые материалы

Классификация полупроводников. Элементарные полупроводники: германий и кремний. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, халькогениды элементов IV группы, халькогениды элементов V группы. Тройные полупроводниковые соединения. Закономерности образования тройных полупроводниковых фаз. Классы тройных алмазоподобных соединений. Аморфные полупроводники (a-Si, a-Ge, a-Si_{1-x}Ge_x:H). Кристаллохимические особенности. Их физико-химические свойства. Основные свойства полупроводников (электрические, тепловые, оптические и др.). Эффект Холла. Контакт полупроводника с металлом. Полупроводниковые диоды с *p-n* – переходами. Полупроводниковый триод-транзистор. Фотоэлементы с *p-n* – переходами. Гетероструктуры и сверхрешетки. Получение и применение в электронике.

5. Диэлектрические материалы

Химическая и физическая природа диэлектриков. Наведенная и спонтанная поляризация. Классификация диэлектриков по типам структур. Линейные и нелинейные диэлектрики. Активные и пассивные диэлектрики. Основные свойства (электрические, тепловые, оптические и др.). Диэлектрическая проницаемость и поляризация. Методы получения и применение в электронике (на примере пленок SiO₂, Si₃N₄, HfO₂).

Сегнетоэлектрики, пироэлектрики и пьезоэлектрики. Примеры. Области применения.

6. Сверхпроводники

Сверхпроводящие материалы. Традиционные (металлы и интерметаллиды) и высокотемпературные (оксиды) сверхпроводники. Взаимосвязь состав - структура - свойство для высокотемпературных сверхпроводников на основе купратов. Области и перспективы применения.

7. Магнитные материалы.

Магнитные материалы. Функциональные параметры. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Магниты на основе SmCo₅ и Nd₂Fe₁₄B. Взаимосвязь структуры и свойств. Материалы с эффектом гигантского (ГМС) и колоссального (КМС) магнитного сопротивления. Области применения. Магнитная запись.

8. Оптические материалы.

Люминесцентные материалы и люминофоры. Фосфоресцирующие материалы. Твердотельные источники лазерного излучения (рубиновый и неодимовый лазеры). Нелинейные оптические материалы. Основные области применения.

9. Углеродные материалы.

Основные модификации углерода. Материалы на основе графита. Графен. Пироуглерод. Стеклоуглерод. Углеродная керамика. Углеродные волокна. Материалы на основе алмаза. Карбин. Фуллерены. Нанотрубки. Основные области применения.

10. Наноматериалы.

Классификация наноструктур. Нульмерные, одномерные, тубулярные, двумерные и трехмерные наноструктуры. Фуллерены. Структура фуллеренов: геометрия и строение молекулы C₆₀, высшие фуллерены и эндоэдральные комплексы, углеродные наночастицы. Технология получения фуллеренов: электродуговой синтез фуллеренов; выделение, очистка и разделение фуллеренов; методы характеристики. Химические свойства фуллеренов и их соединения. УНТ. Структура углеродных нанотрубок. Одно- и многостенные нанотрубки. Вектор хиральности. Синтез углеродных нанотрубок (термическое и лазерное распыление, химическое осаждение из газовой фазы, электрохимический метод). Механизмы роста нанотрубок. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок.

Неорганические тубулярные структуры. Нанотрубки на основе сульфида молибдена. Нанонити на основе металлов и сплавов. Методы их получения и механизмы роста.

Нанонити, состоящие из двух и более металлов. Способы соединения нанонитей в более сложные структуры. Основные области применения.

11. Нанокристаллические порошки.

Методы синтеза: осаждение из коллоидных растворов, механосинтез, конденсация паров, термическое разложение, детонационный синтез, электровзрыв, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Влияние размера зерен и границ раздела на свойства наноматериалов. Аномалии механического поведения. Тепловые и электрические свойства. Магнитные свойства.

12. Синтетические кристаллы.

Кристаллизация из растворов и расплавов. Использование фазовых диаграмм. Кривые растворимости. Основные кинетические закономерности. Особенности зародышеобразования. Возможность образования метастабильных фаз. Политермические и изотермические процессы синтеза. Экспериментальное оформление.

Методы получения кристаллов. Основные способы выращивания кристаллов из газовой фазы, из раствора, из расплава. Методы роста – спонтанная кристаллизация, Бриджмена-Стокбаргера, Кирополуса, Чохральского, Вернейля, Степанова и пр., массовая кристаллизация, рост из газовой фазы и расплава, проблема роста крупных кристаллов с малой плотностью дислокаций. Новые поколения синтетических кристаллов Si, GaAs, GaN, SiC, сложных оксидов, сверхпроводящих купратов щелочноземельных и редкоземельных элементов. Вискеры.

13. Тонкие пленки и покрытия.

Кристаллизация из паровой фазы. Основные термодинамические и кинетические закономерности. Процессы сублимации-конденсации. Управление составом внутри области гомогенности отжигом в паре компонентов. Синтез и очистка веществ с помощью химических транспортных реакций в паровой фазе. Теоретические основы, основные закономерности и возможности.

Получение твердых веществ в виде слоев и пленок. Поликристаллические и эпитаксиальные пленки. Методы синтеза пленок и покрытий. Физические методы: вакуумное испарение, лазерная абляция, магнетронное распыление, электронно-лучевое испарение, молекулярно-лучевая эпитаксия. Химические методы: золь-гель технология, спрей-пиролиз, жидкофазная эпитаксия, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), метод молекулярного наплавления (ALD). Теоретические основы CVD процесса образования пленок и покрытий при термораспаде летучих соединений с органическими лигандами. Основные типы летучих соединений: галогениды, гидриды, элементоорганические и комплексные соединения. Термические свойства летучих соединений с органическими лигандами: термическая устойчивость в конденсированной и паровой фазах, летучесть, методы измерения давления пара. Общая схема осаждения покрытий. Механизм и кинетика формирования пленок. Особенности технологического оформления процессов осаждения пленок и покрытий. Процессы получения эпитаксиальных и поликристаллических пленок металлов и сплавов, простых и сложных оксидов, полупроводников, аморфных диэлектриков. Многослойные покрытия со специальными функциями. Основные области применения пленок и покрытий.

14. Методы исследования материалов.

Методы изучения кристаллического строения твердых тел. Дифракция рентгеновских лучей. Закон Брэгга, расчет межплоскостных расстояний. Метод порошка, научные основы и применение. Метод Гинье. Идентификация веществ по рентгенограммам, рентгенофазовый анализ. Общие представления о структурном анализе по порошковым данным. Метод Ритвельда. Рентгенографическое исследование монокристаллов, общие представления о ходе структурного анализа. Получение структурных данных с помощью электронной и нейтронной дифракции. Особенности и возможности методов.

Электронная микроскопия: принципы и возможности сканирующей электронной микроскопии, туннельной электронной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения. Спектральные методы: колебательная спектроскопия, ИК- и КР- спектры; спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия; спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и электронного

парамагнитного резонанса (ЭПР); ядерная g -резонансная (мессбауэровская) спектроскопия.

Методы определения химического состава. Химический элементный анализ. Рентгенофлуоресцентный анализ. Локальный рентгеноспектральный анализ, масс-спектрометрические методы, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Методы исследования поверхности. Оже-электронная спектроскопия, РФЭС, обратное резерфордское рассеяние. Методы исследования ближнего окружения атомов. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (EXAFS, XANES).

Исследования термических свойств веществ. Термогравиметрический анализ. Дифференциально-термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Методы исследования электрических и магнитных свойств.

Основная литература

1. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: МИСиС, 2003.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Под ред. Акад. Третьякова Ю.Д. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит. 2010.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003.
4. Chemical vapor deposition. Precursors, Processes and Applications. Ed. A.C. Jones, M.L. Hitchman. RSCPublishing. 2009.
5. Киреев В., Столяров А. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. М.: Техносфера. 2006.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, структуры, технологии. М.: Физматлит. 2005.
7. Соколов В.И., Станкевич И.В.. "Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства." Успехи химии, №62(5), 1993, с. 455–473.
8. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. "Фуллерены и структуры углерода". УФН, т. 165, №9, с. 977–1009.
9. Елецкий А.В. "Углеродные нанотрубки". УФН, т. 167, №9, 1997, с. 945–972.
10. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Т. 1, 2. М.: Мир, 1988.
11. Брантон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера. 2004.
12. Козлова О.Г.. Рост и морфология кристаллов. М. Изд-во МГУ, 1980.
13. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977

Книги [1-2, 4] на <http://www.che.intra.net/education/books/>

Книга [3] – на кафедре неорганической химии ИНХ СО РАН (Самсоненко Д.Г.)

Дополнительная литература

1. В.И. Соколов, И.В. Станкевич. "Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства." *Успехи химии*, №62(5), 1993, с. 455–473.
2. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. "Фуллерены и структуры углерода". *УФН*, т. 165, №9, с. 977–1009.
3. Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский. "Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура". *Успехи химии*, №66(4), 1997, с. 353–375.
4. А.В. Елецкий. "Углеродные нанотрубки". *УФН*, т. 167, №9, 1997, с. 945–972.
5. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск, 1990.
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1978.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1-3. М.: Мир, 1987 - 1988.
8. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М., 1993.
9. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск, 1978.
10. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
11. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М., 1984.
12. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб., 1996.
13. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М., 1986.
14. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Отв. ред. В.И. Спицын. – М.: Наука, 1982. – 264 с.
15. А.В. Суворов. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Ленинград: Химия, 1970. – 208 с.
16. Бенсон С.. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
17. Осаждение из газовой фазы / Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блочера мл. – М.: Атомиздат, 1970. – 471 с.
18. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.В. Жук, и др.; Под ред. Г.А. Разуваева. – М.: Наука, 1981. – 322 с.
19. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Отв. редактор Г.А. Разуваев. – М.: Наука, 1986. – 256 с.
20. Логвиненко В.А.. Термический анализ координационных соединений и клатратов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 112 с.

- 21.Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов М.: Мир, 1969.
- 22.Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. Т. 1, 2. М., 1995.
- 23.Суворов А.В.. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Ленинград: Химия, 1970. – 208 с.
- 24.Колесов Б.М. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Н.: Изд. СО РАН, 2009
- 25.Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. Учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008.
- 26.Драго Р. Физические методы в химии М.: Мир, 1981.
- 27.Раков Е.Г. Пиролитический синтез

Составила:

к.х.н. Косинова М.Л.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН

ДОПОЛНЕНИЕ
к программе-минимум кандидатского экзамена по специальности
02.00.02 - аналитическая химия
«Инструментальные методы количественного химического анализа»

I. Теоретические основы атомно-спектральных методов.

Строение атома и квантовые числа электронов. Состояние электронов в атомах и образование атомных спектров. Электронные оболочки, их заполнение. Принцип Паули. Характеристика стационарных состояний, правила отбора. Потенциал возбуждения и ионизации атома. Спектр атома водорода. Спектр многоэлектронного атома. Мультиплетность энергетических уровней. Атомные спектры и периодическая система элементов Менделеева. Излучающие и поглощающие переходы. Вероятности переходов. Линейчатые, полосатые и сплошные спектры. Интенсивность спектральных линий эмиссии. Резонансные линии. Самопоглощение.

2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ

2.1 Схема спектрального анализа. Зависимость интенсивности характеристического излучения от температуры и концентрации.

2.2 Источники возбуждения спектров в атомно-эмиссионном анализе. Основные характеристики источников возбуждения спектров.

2.3 Пламена, как источники атомизации и возбуждения.

2.4 Дуговой и искровой разряды. Связь интенсивности спектральных линий с концентрацией аналита и основными параметрами плазмы. Зависимость температуры и электронной концентрации от состава плазмы. Оптимальные условия возбуждения спектральных линий. Фон в спектре дугового и искрового разряда.

2.5 Плазменные источники возбуждения.

2.5.1 Высоочастотный индукционный плазменный разряд. Физические параметры и аналитические характеристики. Типы горелок. Влияния матричных элементов. Практическое применение.

2.5.2 Тлеющий разряд (лампа Грима). Способы поддержания и стабилизации разряда. Особенности тлеющего разряда в полой катодной лампе. Аналитические возможности применения различных вариантов тлеющего разряда.

2.5.3 Дуговые плазматроны. Преимущества и недостатки. Практическое использование.

2.6. Типы спектральных приборов. Призмные и дифракционные спектрографы. Спектральный диапазон. Дисперсия. Разрешающая способность.

2.7. Регистрация спектров. Основные типы приемников излучения и их характеристики.

2.8. Пробоподготовка, способ введения пробы в источник возбуждения. Образцы сравнения.

2.9. Качественный и полуколичественный анализ. Количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ.

2.10. Атомно-эмиссионный спектральный анализ веществ высокой чистоты.

2.11. Особенности анализа объектов окружающей среды.

3. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия.

3.1 Принцип атомно-абсорбционного анализа.

3.2 Основные узлы атомно-абсорбционного спектрофотометра и их назначение.

3.3 Пламенная и электротермическая атомизация. Выбор оптимальных условий анализа. Факторы, влияющие на пределы обнаружения элементов в атомно-абсорбционном анализе. Зеемановская коррекция фона.

3.4. Процессы, происходящие в атомизаторах, типы и механизмы матричных влияний. Способы подавления и устранения влияний в атомно-абсорбционном анализе.

3.5 Сравнение аналитических возможностей атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов спектрального анализа.

4. Рентгеновская спектрометрия.

4.1 Рентгеновские спектры, способы их возбуждения и регистрации.

4.2 Поглощение рентгеновского излучения Интенсивность рентгеновской флуоресценции Зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава образца (Закон Мозли).

4.3 Аппаратура методов рентгеновской спектрометрии Источники первичного излучения Рентгеновская оптическая система Детекторы рентгеновского излучения.

4.4 Виды рентгеновской спектрометрии. Рентгенофлуоресцентный анализ Рентгеноэмиссионный анализ Рентгеноабсорбционный анализ Рентгеноспектральный микроанализ

4.5 Пробоподготовка в рентгеноспектральных методах

4.6 Сравнение аналитических характеристик методов рентгеновской спектроскопии и область их применения

5. Масс-спектрометрия.

5.1 Основы масс-спектрометрии для элементного анализа неорганических веществ

5.2 Типы масс-анализаторов: времяпролетные, квадрупольные, секторные.

5.3 Источники ионов: источники термической ионизации, искровой и лазерный ионные источники, индуктивно-связанная плазма, тлеющий разряд.

5.4 Методы регистрации ионов: фотографическая и электрометрическая регистрация.

5.5 Качественный, количественный и изотопный масс-спектрометрический

анализ неорганических веществ

5.6 Аналитические характеристики масс-спектрометрических методов анализа и области их применения

6. Ядерно-физические методы анализа.

6.1. Взаимодействие частиц с ядрами

6.2. Активационный анализ. Способы облучения: тепловые и быстрые нейтроны, заряженные частицы, гамма-кванты.

6.3 Радиохимическое разделение

6.4 Гамма-спектрометры

Аналитические характеристики и применение активационных методов анализа

7. Определение концентраций аналитов.

7.1 Методы градуировки: стандартные образцы, построение градуировочных графиков, метод добавок, метод двух стандартов.

7.2 Методы компенсации помех: внутренние стандарты, буферирование.

8. Метрология анализа.

Метрологические характеристики методов анализа. Повторяемость, воспроизводимость и правильность результатов. Диапазоны определяемых содержаний, пределы обнаружения элементов-примесей и методы их оценки. Доверительный интервал для найденной концентрации. Допускаемые расхождения результатов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии. М.: Академия, 2007. 464 с.
2. Аналитическая химия. Новый справочник химика и технолога: в 3 т. СПб.: АНО НПО «Мир и Семья»; АНО НПО «Профессионал», 2004. Т. 3. С. 3–55.
3. Основы аналитической химии: учеб. для вузов: в 2 кн. / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. М.: Высш. шк., 2000. Кн. 2. Методы химического анализа. 494 с.
4. Аналитическая химия: в 3 т. / Под. ред. Л. Н. Москвина. М.: Академия, 2008. Т. 1. Методы идентификации и определения веществ. 576 с.
5. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2008. 544 с.
6. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. Изд-во С-Петербургского университета. 2000.
7. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. Санкт-Петербург: Химия. 1994.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия, кн. 2. Физико-химические

методы анализа. М.: Дрофа. 2002.

9. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. 2003.

10. Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа. Екатеринбург, 2003.

11. Сапрыкин А. И. Методы рентгеноспектрального анализа: Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2011. 82 с.

12. **ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002.** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

Составил:

д.т.н. Сапрыкин А.И.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН

ВОПРОСЫ

**по дополнительному разделу программы экзамена по специальности 02.00.02 -
аналитическая химия**

«Инструментальные методы количественного химического анализа»

I. Теоретические основы атомно-спектральных методов.

- 1.1. Строение атома, состояние электронов в атомах и образование атомных спектров.
- 1.2. Потенциал возбуждения и ионизации атома. Излучающие и поглощающие переходы, вероятности переходов.
- 1.3. Спектры эмиссии, поглощения и флюоресценции. Интенсивность спектральных линий.

2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ

- 2.1 Схема спектрального анализа.
- 2.2 Источники возбуждения спектров и их основные характеристики: пламя, искровая, дуговая и индуктивно связанная плазма.
- 2.3 Связь интенсивности спектральных линий с концентрацией элемента и основными параметрами плазмы.
- 2.3. Типы спектральных приборов. Призмённые и дифракционные спектрографы и их характеристики: спектральный диапазон, дисперсия, разрешающая способность.
- 2.4. Регистрация спектров. Основные типы приемников излучения и их характеристики.
- 2.5. Количественный спектральный анализ: пробоподготовка, способ введения пробы в источники возбуждения, матричные влияния, градуировка.
- 2.6. Основные аналитические характеристики атомно-эмиссионного анализа веществ: объекты анализа, пробоподготовка, определяемые элементы, диапазон определяемых содержаний, прецизионность.

3. Атомно-абсорбционная спектрометрия.

- 3.1. Принцип атомно-абсорбционного анализа. Основные узлы атомно-абсорбционного спектрофотометра и их назначение.
- 3.2. Пламенная и электротермическая атомизация. Выбор оптимальных условий анализа. Факторы, влияющие на пределы обнаружения элементов в атомно-абсорбционном анализе. Зеемановская коррекция фона.
- 3.3. Процессы, происходящие в атомизаторах, типы и механизмы матричных влияний. Способы подавления и устранения влияний в атомно-абсорбционном анализе.
- 3.4. Основные аналитические характеристики атомно-абсорбционного анализа веществ: объекты анализа, пробоподготовка, определяемые элементы, диапазон определяемых содержаний, прецизионность.

4. Рентгеновская спектрометрия.

- 4.1. Рентгеновские спектры, способы их возбуждения и регистрации.
- 4.2. Источники первичного рентгеновского излучения: рентгеновская трубка, электронный пучок, радиоактивные изотопы и синхротронное излучение, их характеристики и области применения.
- 4.3. Аппаратура для рентгеноспектрального анализа: поглощение и дифракция рентгеновского излучения, волновые и энергодисперсионные приборы, детекторы рентгеновского излучения.

4.4. Виды рентгеновской спектрометрии: флюоресцентная, эмиссионная, абсорбционная. Сравнение аналитических характеристик методов рентгеновской спектрометрии и области их применения.

5. Масс-спектрометрия.

5.1. Основные узлы масс-спектрометров для элементного и изотопного анализа веществ и материалов.

5.2. Источники ионов: термические, искровые и лазерные, индуктивно-связанная плазма, их характеристики и области применения.

5.3. Типы масс-анализаторов: времяпролетные, квадрупольные, секторные, их спектральные характеристики и особенности использования в сочетании с ионными источниками различных типов.

5.4. Методы регистрации ионов. Качественный, количественный и изотопный масс-спектрометрический анализ веществ.

5.5. Аналитические характеристики масс-спектрометрических методов анализа и области их применения

6. Метрология анализа

Метрологические характеристики методов анализа. Повторяемость, воспроизводимость и прецизионность результатов. Диапазоны определяемых содержаний, пределы обнаружения аналитов и методы их оценки. Доверительный интервал для найденной концентрации. Допускаемые расхождения результатов анализа.

Составили:

д.т.н. Сапрыкин А.И.

к.х.н. О.В.Шуваева

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН

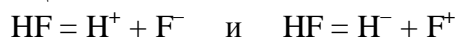


**Пример заданий письменного кандидатского экзамена ИХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»**

Задание 1.

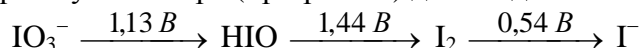
1. Приведите общую электронную конфигурацию валентного уровня в основном состоянии для элементов 17 (VII A) группы. В чем принципиальное отличие строения атома фтора от остальных элементов 17 группы?

2. Известно, что энергии реакций



составляют 15,75 эВ и 22,26 эВ, соответственно. Определите а) первый потенциал ионизации фтора $I_1(\text{F})$; б) сродство к электрону атома фтора $A(\text{F})$, если известно, что энергия диссоциации связи HF равна 5,6 эВ, а сродство к электрону атома водорода равно $-0,77$ эВ.

3. Используя диаграмму Латимера (при $\text{pH} = 0$) для соединений иода:



Определите:

а) термодинамическую возможность диспропорционирования иода I_2 с образованием иодид- и иодат-ионов при $\text{pH} = 0$.

б) будет ли иод I_2 взаимодействовать с перманганатом калия при $\text{pH} = 5$ (сернокислый раствор) и температуре 25°C , если $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$; считайте активности всех других частиц, участвующих в реакции, кроме ионов H^+ , равными 1.

Ответы подтвердите расчетами ЭДС соответствующих реакций.

Задание 2.

1. Для следующих азотсодержащих частиц:



а) Постройте диаграммы молекулярных орбиталей.

б) Определите кратность связей в каждой из перечисленных частиц.

в) Расположите указанные частицы в порядке уменьшения прочности связи (ответ обоснуйте).

г) Какие из указанных частиц парамагнитны?

2. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), позволяющих осуществить следующие одностадийные превращения:

а) аммиак \rightarrow гидразин;

г) оксид азота(IV) \rightarrow нитрат калия;

б) гидразин \rightarrow молекулярный азот;

д) ортофосфат кальция \rightarrow белый фосфор;

в) азотная кислота \rightarrow оксид азота(IV);

е) белый фосфор \rightarrow гипофосфит бария.

3. Предложите способ разделения и выделения индивидуальных веществ из смеси сульфидов Sb_2S_3 и Bi_2S_3 . Напишите уравнения соответствующих реакций с указанием условий их проведения.

Задание 3.

1. а) Дайте определение следующим понятиям:

– комплексное (координационное) соединение,

– комплекс,

– координационное число,

– амбидентатный лиганд.

Задание 5.

1. Сформулируйте правило 18 электронов. На основании этого правила определите значение x в карбонильных комплексах $[\text{Fe}(\text{CO})_x]^{2-}$ и $[\text{Fe}_2(\text{CO})_x]$.

2. Рассчитайте число кластерных валентных электронов (КВЭ) для кластеров $[\text{Fe}_3\text{W}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ (1), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ (2), $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{C}]^{2-}$ (3).

3. Укажите продукты в следующих реакциях и опишите их строение: а) $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_2\text{H}_4$; б) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{Na/Hg}$; в) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{NOCl}$; г) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{H}_3\text{PO}_4$; д) $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3$.

Задание 6.

1. Какие из растворителей – бензол, CCl_4 , этиловый спирт, *n*-бутанол, ацетон, пиридин, гексан, толуол – можно использовать для съемки спектров в УФ области?

2. Наличие каких полос можно ожидать в спектре водно-ацетонового раствора, содержащего иодидные комплексы меди(I) CuI_2^- в избытке KI ?

3. Вычислите ЭСПЛ для октаэдрического и тетраэдрического комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с *o*-фенантролином (phen) ($\Delta_o = 12\,060\text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 5\,360\text{ см}^{-1}$, $P = 20\,800\text{ см}^{-1}$) и метиламином ($\Delta_o = 10\,530\text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 4\,680\text{ см}^{-1}$, $P = 20\,800\text{ см}^{-1}$) Образование какого из них более предпочтительно?

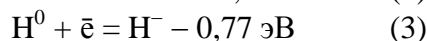
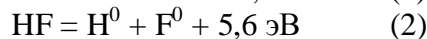
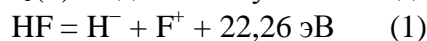


Решения заданий письменного кандидатского экзамена ИХХ СО РАН
по специальности «Неорганическая химия»

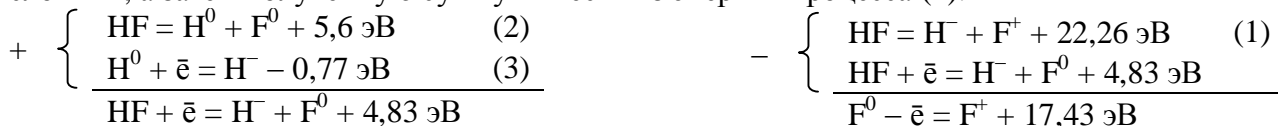
Задание 1.

1. Общая электронная конфигурация валентного уровня в основном состоянии для элементов 17 (VII A) группы (галогенов) – ns^2np^5 . Строение атома фтора отличается от остальных галогенов. Главное, что определяет особенности химии фтора – ограниченные валентные возможности и степени окисления. Атомы второго периода не располагают d-орбиталями, а расположение электронов на орбитали с главным квантовым числом 3 энергетически невыгодно. Единственная ковалентность фтора в соединениях: I. Валентные электроны фтора слабо экранированы от ядра, что приводит к высокой электронной плотности на единицу объема и, соответственно, меньшему радиусу, большим значениям потенциалов ионизации и электроотрицательности. Следствие этого – наличие у фтора лишь двух степеней окисления: 0 и –1.

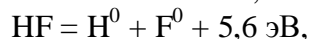
2. а) Необходимо найти энергию, соответствующую процессу $F^0 - \bar{e} = F^+ + I_1(F)$. Рассмотрим процессы, необходимые для нахождения $I_1(F)$ из данных в условии задания.



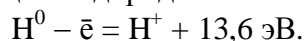
Искомый первый потенциал ионизации $I_1(F)$ можно получить, если энергии процессов (2) и (3) сложить, а затем полученную сумму вычесть из энергии процесса (1).



б) Средство к электрону атома фтора $E(F) - \bar{e} = F^- + A(F)$. Для нахождения $A(F)$ помимо процессов, приведенных в условии задания:

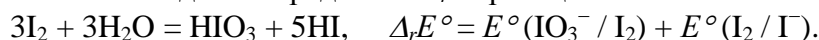


нам необходимо знать потенциал ионизации водорода:

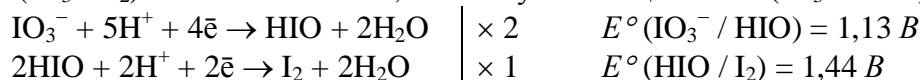


Рассуждая аналогично пункту **а)**, получаем: $A(F) = 15,75 - (5,6 + 13,6) = -3,45 \text{ эВ}$.

3. а) Для выяснения термодинамической возможности протекания указанной реакции диспропорционирования необходимо определить $\Delta_r E^\circ$ реакции:

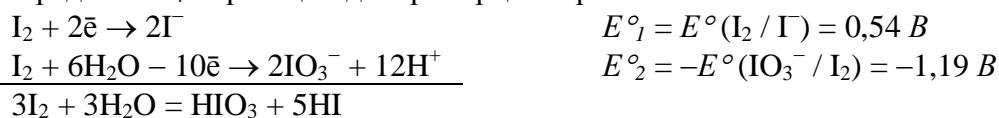


В приведенной диаграмме Латимера указан только лишь потенциал $E^\circ(I_2 / I^-) = 0,54 \text{ В}$. Потенциал $E^\circ(IO_3^- / I_2)$ можно вычислить, используя потенциалы $E^\circ(IO_3^- / HIO)$ и $E^\circ(HIO / I_2)$.



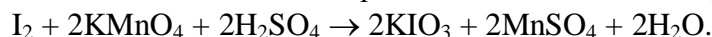
$$E^\circ(IO_3^- / I_2) = (2 \cdot 4 \cdot E^\circ(IO_3^- / HIO) + 2 \cdot E^\circ(HIO / I_2)) : 10 = 1,19 \text{ В}.$$

Теперь определим $\Delta_r E^\circ$ реакции диспропорционирования:

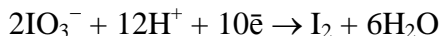


Таким образом, $\Delta_r E^\circ = E^\circ_1 + E^\circ_2 = 0,54 - 1,19 = -0,65 \text{ В} < 0$, т.е. $\Delta_r G = -nF\Delta_r E > 0$. В кислой среде ($pH = 0$) реакция диспропорционирования иода термодинамически невозможна.

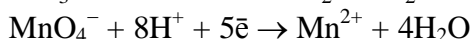
б) Рассмотрим реакцию окисления иода дихроматом калия в кислой среде:



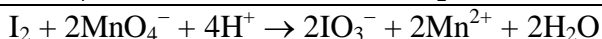
Необходимо воспользоваться потенциалами полуреакций:



$$E^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = 1,19 \text{ B}$$



$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ B}$$



Потенциалы при pH = 5 можно пересчитать воспользовавшись уравнением Нернста:

$$E(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = E^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) + (0,059 : 10) \cdot \lg(a(\text{H}^+))^{12} = 1,19 + 0,0059 \cdot 12 \cdot \lg(a(\text{H}^+)) =$$

$$= 1,19 - 0,0059 \cdot 12 \cdot 5 = 0,84 \text{ B}.$$

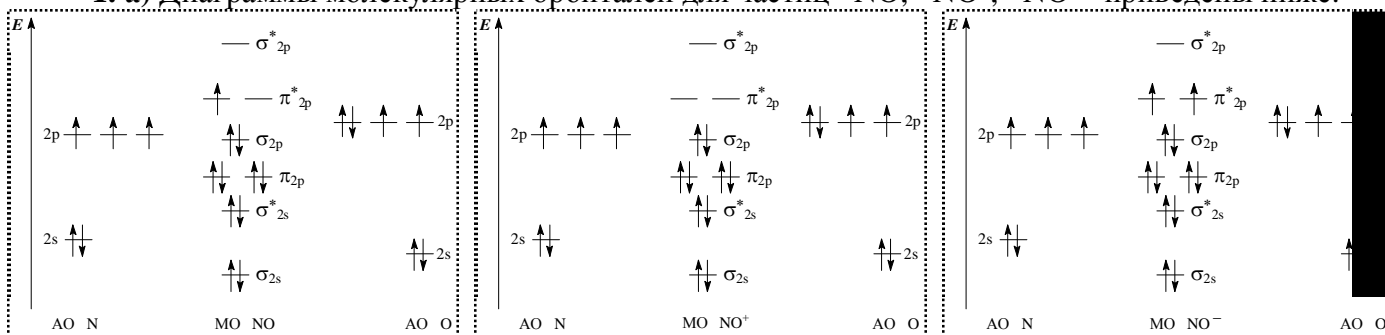
$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + (0,059 : 5) \cdot \lg(a(\text{H}^+))^{8} = 1,51 + 0,012 \cdot 8 \cdot \lg(a(\text{H}^+)) =$$

$$= 1,51 - 0,012 \cdot 8 \cdot 5 = 1,03 \text{ B}.$$

Таким образом, $\Delta_r E = 1,03 - 0,84 = 0,19 \text{ B} > 0$, т.е. $\Delta_r G = -nF\Delta_r E < 0$. В кислой среде (pH = 5) реакция окисления иода перманганат-ионом термодинамически возможна.

Задание 2.

1. а) Диаграммы молекулярных орбиталей для частиц NO, NO⁺, NO⁻ приведены ниже.



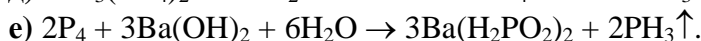
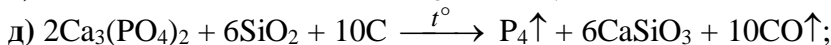
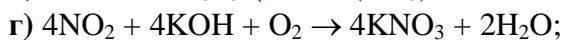
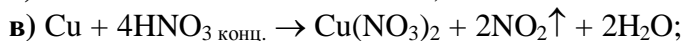
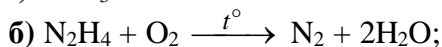
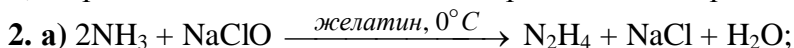
б) Кратность связей в каждой из перечисленных частиц можно определить, руководствуясь

$$\text{соотношением: Кратность связи} = \frac{N(\text{e на связ. орбиталях}) - N(\text{e на разр. орбиталях})}{2}.$$

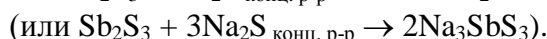
$$\text{Для NO: } \frac{8-3}{2} = 2,5; \quad \text{для NO}^+: \frac{8-2}{2} = 3; \quad \text{для NO}^-: \frac{8-4}{2} = 2.$$

в) Для сходных по составу частиц чем больше кратность связи, тем меньше межатомные расстояния, а следовательно, тем больше прочность связи. Таким образом, ряд уменьшения прочности связи для указанных частиц: $E(\text{NO}^+) > E(\text{NO}) > E(\text{NO}^-)$.

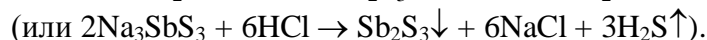
г) Парамагнитны те частицы, в которых есть неспаренные электроны, т.е. NO и NO⁻.



3. Воспользуемся способностью сульфида сурьмы(III) растворяться в концентрированных растворах сульфидов щелочных металлов с образованием тиосолей:



Таким образом, Sb₂S₃ перейдет в раствор, а Bi₂S₃ останется непрореагировавшим. Отделяем Bi₂S₃ фильтрованием. Для выделения Sb₂S₃ подкислим фильтрат раствором соляной кислоты:



Образовавшийся осадок Sb₂S₃ отделяем фильтрованием.

Задание 3.

1. а) *Комплексное (координационное) соединение* – вещество, в состав которого входят комплексные частицы.

Комплекс – сложная частица (нейтральная молекула или ион), способная к самостоятельному существованию в кристалле или растворе, которая образуется в результате присоединения к атому или иону комплексообразователя нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами.

Координационное число – число донорных атомов лигандов, связанных с центральным атомом химической связью.

Амбидентатный лиганд – лиганд, содержащий несколько различных донорных атомов, которыми он может координироваться к центральному атому.

б) Виды изомерии, которые могут проявляться для комплексных соединений: геометрическая, оптическая, ионизационная, связевая, координационная.

Структурные формулы и названия всех возможных изомеров перечисленных соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ – 4 изомера (геометрическая и связевая изомерии):



цис-динитродиаминоплатина *транс-динитродиаминоплатина* *цис-динитритодиаминоплатина* *транс-динитритодиаминоплатина*

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – 4 изомера (координационная изомерия):



тетрахлороплатинат(II) тетраамминпалладия(II)

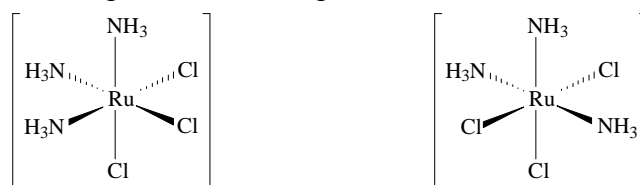
тетрахлоропалладат(II) тетраамминплатины(II)



трихлороамминплатинат(II) хлортриамминпалладия(II)

трихлороамминпалладат(II) хлортриамминплатины(II)

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – 2 изомера (геометрическая изомерия):



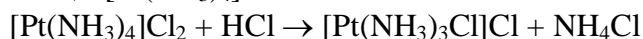
гран-трихлортриамминрутений

ос-трихлортриамминрутений

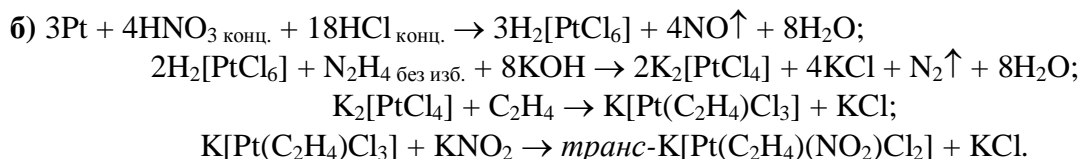
2. Устойчивость комплексов – понятие термодинамическое; характеризуется константами устойчивости (образования). Инертность комплексов (или их лабильность) – понятие кинетическое; характеризуется константами скорости реакций в растворах. Комплекс может быть устойчивым, но лабильным, например, соединения золота(III) довольно устойчивы в растворах, но обмениваются лигандами с высокой скоростью, т.е. лабильны.

3. На основании большого фактического материала по синтезу комплексных соединений платины(II) И.И. Черняев сформулировал правило, названное впоследствии правилом *транс-влияния*: в квадратных комплексах Pt(II) некоторые лиганды облегчают замещение других лигандов, находящихся в *транс*-положении.

а) При замещении первой молекулы аммиака хлорид-ион может занять любую из координат в квадрате комплексной частицы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



Поскольку *транс*-влияние хлорид-иона по сравнению молекулой аммиака выше, то замещению на хлорид-ион подвергается молекула NH₃ на координате H₃N—Pt—Cl. В результате образуется *транс*-изомер дихлородиамминплатины.



Задание 4.

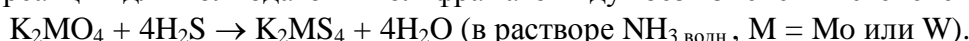
1. а) Наиболее стабильными степенями окисления для хрома являются 0, +3 и +6; менее стабильными являются +2 (например, CrCl₂), +4 (CrO₂) и +5 (Na₃CrO₄).

Для молибдена и вольфрама наиболее стабильной степенью окисления (помимо 0) является +6. Известны соединения в положительных степенях окисления от +2 до +5, однако эти соединения являются, как правило, нестабильными.

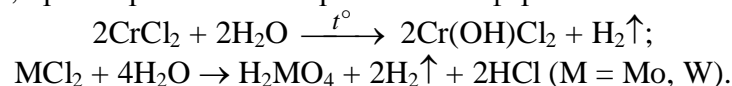
б) В ряду Cr-Mo-W устойчивость соединений в высшей степени окисления возрастает. Соединения Cr(VI) являются довольно сильными окислителями, в то же время соединения Mo(VI) и W(VI), как правило, не проявляют окислительные свойства. Так, например, при взаимодействии K₂CrO₄ с водным раствором сероводорода хромат-ион окисляет сульфид-ион:



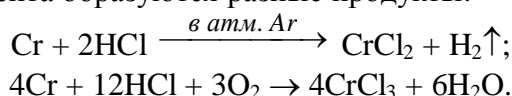
Аналогичные реакции для молибдатов и вольфрамоватов идут без изменений степеней окисления:



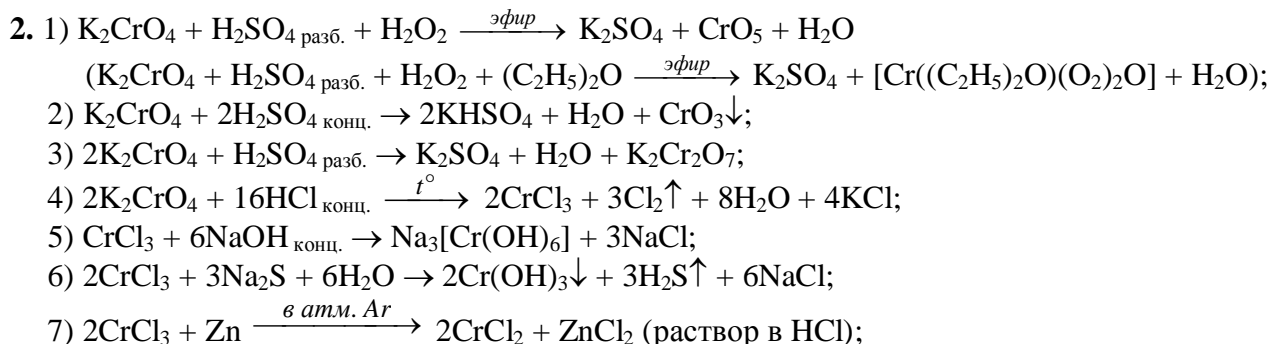
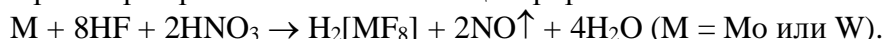
Соединения элементов группы в низшей степени окисления +2 нестабильны, их устойчивость падает вниз по группе. Галогениды молибдена и вольфрама состава MCl₂ имеют кластерное строение [M₆Cl₈]Cl₄. В водных растворах галогениды окисляются водой (для хрома реакция идет медленно, при нагревании в инертной атмосфере значительно ускоряется):

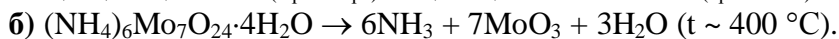
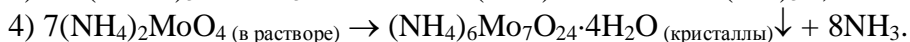
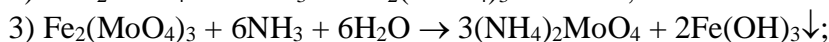
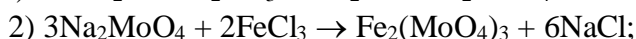
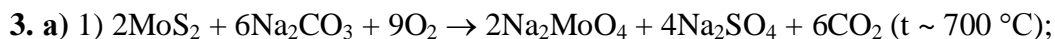
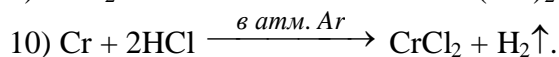
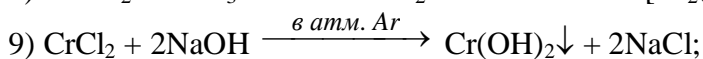
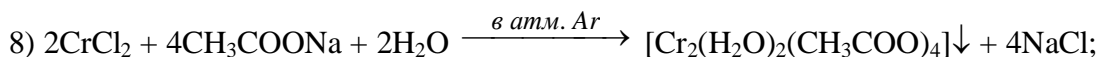


в) Металлы Cr, Mo, W стоят левее водорода в электрохимическом ряду напряжений, однако величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала для хрома существенно выше, чем для хрома и молибдена, т.е. химическая активность металлов вниз по группе падает. Хром растворяется в сильных минеральных кислотах-неокислителях, причем, в зависимости от условий проведения эксперимента образуются разные продукты:



Молибден и вольфрам не взаимодействуют с кислотами-неокислителями вследствие образования на их поверхности прочной оксидной пленки. Тем не менее, металлические Mo и W можно перевести в раствор обработкой смесью концентрированных плавиковой и азотной кислот:

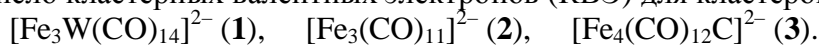




Задание 5.

1. Сформулируйте правило 18 электронов. На основании этого правила определите значение x в карбонильных комплексах $[\text{Fe}(\text{CO})_x]^{2-}$ и $[\text{Fe}_2(\text{CO})_x]$.

2. Рассчитайте число кластерных валентных электронов (КВЭ) для кластеров



3. Укажите продукты в следующих реакциях и опишите их строение: а) $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_2\text{H}_4$; б) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{Na/Hg}$; в) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{NOCl}$; г) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{H}_3\text{PO}_4$; д) $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3$.

1. Правило 18 электронов: число валентных электронов устойчивого комплекса равно 18. При подсчёте электронов все атомы металла и лиганды считаются нейтральными. Если комплекс заряжен, просто добавляют или вычитают соответствующее число электронов из общего числа. Учитывают все валентные электроны атома металла и все электроны, поставляемые лигандами.



$$8 (\text{Fe}) + 2x (\text{CO}) + 2 (\text{заряд}) = 18$$

$$2x = 18 - 8 - 2 = 8$$

$$x = 8 / 2 = 4$$

Ответ: $x = 4$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$.



Биядерные карбонилы содержат связь М–М, на образование которой расходуется 2 электрона (по одному от каждого атома металла). Таким образом общее число электронов комплекса составляет $2 \times 18 - 2 = 34$.

$$2 \times 8 (\text{Fe}) + 2x (\text{CO}) = 34$$

$$2x = 34 - 16 = 18$$

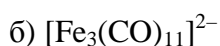
$$x = 18 / 2 = 9$$

Ответ: $x = 9$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.

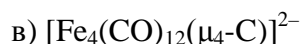
2.



$$3 \times 8 (\text{Fe}) + 6 (\text{W}) + 14 \times 2 (\text{CO}) + 2 (\text{заряд}) = \mathbf{60} \text{ (тетраэдр)} = 4 \times 15$$

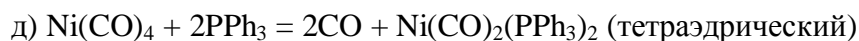
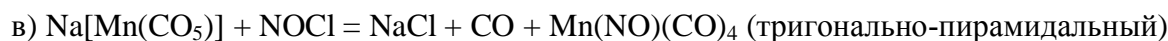
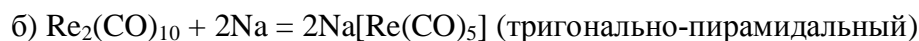


$$3 \times 8 (\text{Fe}) + 11 \times 2 (\text{CO}) + 2 (\text{заряд}) = \mathbf{48} (\text{треугольник}) = 3 \times 16$$



$$4 \times 8 (\text{Fe}) + 12 \times 2 (\text{CO}) + 4 (\text{C}) + 2 (\text{заряд}) = \mathbf{62} (\text{«бабочка»}) = 60 + 2 (\text{тетраэдр минус ребро})$$

3. Укажите продукты в следующих реакциях и опишите их строение: а) $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_2\text{H}_4$; б) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{Na/Hg}$; в) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{NOCl}$; г) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{H}_3\text{PO}_4$; д) $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3$.



Задание 6.

1. Какие из растворителей — бензол, CCl_4 , этиловый спирт, н-бутанол, ацетон, пиридин, гексан, толуол — можно использовать для съемки спектров в УФ области?

2. Наличие каких полос можно ожидать в спектре водно-ацетонового раствора, содержащего иодидные комплексы меди(I) CuI_2^- в избытке KI ?

3. Вычислите ЭСПЛ для октаэдрического и тетраэдрического комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с phen ($\Delta_o = 12060 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 5360 \text{ см}^{-1}$, $P = 20800 \text{ см}^{-1}$) и метиламином ($\Delta_o = 10530 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 4680 \text{ см}^{-1}$, $P = 20800 \text{ см}^{-1}$) Образование какого из них более предпочтительно?

3. Вычислите ЭСПЛ для октаэдрического и тетраэдрического комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с о-фенантролином (phen) ($\Delta_o = 12060 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 5360 \text{ см}^{-1}$, $P = 20800 \text{ см}^{-1}$) и метиламином ($\Delta_o = 10530 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_T = 4680 \text{ см}^{-1}$, $P = 20800 \text{ см}^{-1}$) Образование какого из них более предпочтительно?

$\text{Co}(\text{II}): d^7$

октаэдр	тетраэдр
$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{phen})_2]^{2+}$
Высокоспиновый: $t_{2g}^5 e_g^2$	$e^4 t_g^3$
$E = -0,4 \times 5 \times \Delta_o + 0,6 \times 2 \times \Delta_o = -1,2 \times \Delta_o$	$E = -0,6 \times 4 \times \Delta_T + 0,4 \times 3 \times \Delta_T = -1,2 \times \Delta_T$
$E = -14472 \text{ см}^{-1}$	$E = -6432 \text{ см}^{-1}$
Низкоспиновый: $t_{2g}^6 e_g^1$	
$E = -0,4 \times 6 \times \Delta_o + 0,6 \times \Delta_o + P = -1,8 \times \Delta_o + P$	

$E = -908 \text{ см}^{-1}$	
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6]^{2+}$ <i>Высокоспиновый:</i> $t_{2g}^5 e_g^2$ $E = -0,4 \times 5 \times \Delta_o + 0,6 \times 2 \times \Delta_o = -1,2 \times \Delta_o$ $E = -12\,636 \text{ см}^{-1}$ <i>Низкоспиновый:</i> $t_{2g}^6 e_g^1$ $E = -0,4 \times 6 \times \Delta_o + 0,6 \times \Delta_o + P = -1,8 \times \Delta_o + P$ $E = +1\,846 \text{ см}^{-1}$	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ $e^4 t_g^3$ $E = -0,6 \times 4 \times \Delta_T + 0,4 \times 3 \times \Delta_T = -1,2 \times \Delta_T$ $E = -5\,616 \text{ см}^{-1}$

Ответ: в обоих случаях предпочтительно образование высокоспинового октаэдрического комплекса.

**ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ К ПИСЬМЕННОМУ КАНДИДАТСКОМУ ЭКЗАМЕНУ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

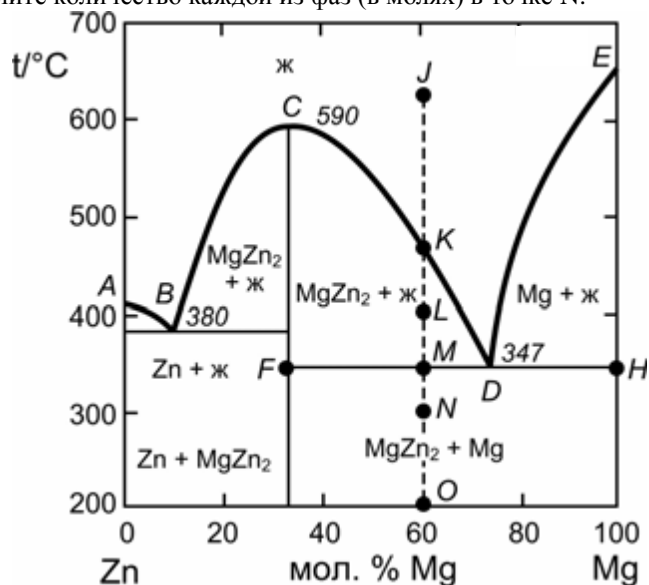
Задание 1.

- 1) Сформулируйте разницу между фазовыми переходами первого и второго рода.
- 2) Определите изменение энтропии при смешивании в изолированной системе 1 моль твердого льда с температурой 263,15 К и 1 моль воды с температурой 293,15 К. Теплоемкости льда и воды равны 38,3 и 75,4 Дж/(моль·К) (принять их независимыми от температуры), теплота плавления льда при 273,15 К равна 5,99 кДж/моль.

Решение:

Система изолированная, δQ равно нулю. Нагревание 1 моль льда на 10 К потребует 383 Дж. При охлаждении 1 моль воды на 20 К выделится 1508 Дж. $1508 - 383 = 1125$ Дж уйдет на плавление льда. $1125/5990 = 0,18$ моль льда расплавится. ΔS при нагревании льда $1 \cdot 38,3 \cdot \ln(273/263) = 1,43$ Дж/К, при охлаждении воды = $-5,33$ Дж/К, при плавлении льда $0,18 \cdot 5990/273 = 3,95$ Дж/К. Суммарное изменение энтропии: $+ 0,05$ Дж/К.

- 3) 0,60 моля Mg и 0,40 моля Zn нагрели до 650 °С (точка J на фазовой диаграмме плавкости системы цинк – магний, изображенной на рисунке). Опишите, что будет происходить с этой системой при ее охлаждении до 200 °С (точка O). Качественно охарактеризуйте получающиеся фазы и их составы в точках K, L, M, N и O и определите количество каждой из фаз (в молях) в точке N.



Решение:

Точка K: начало кристаллизации MgZn_2 .

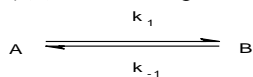
Точка L: присутствуют фазы - MgZn_2 и раствор обогащенный Mg более 60%

Точка M: начало кристаллизации фазы Mg.

В точке N и O присутствуют 2 твердые фазы: 0,2 моля интерметаллида MgZn_2 и 0,4 моля магния.

Задание 2.

- 1) Начальная скорость элементарной реакции превращения A в B равна $5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при начальной концентрации A равной 0,1 моль/л. Определите константу скорости, если реакция имеет: а) первый порядок, б) второй порядок.
- 2) Для элементарной обратимой реакции



$k_1 = k_{-1} = 10 \text{ с}^{-1}$. При заданных начальных концентрациях $C^0(\text{A}) = 0,3 \text{ M}$ и $C^0(\text{B}) = 0,1 \text{ M}$ определить:

- а) Начальную скорость превращения A
- б) Концентрацию A по истечении бесконечно большого времени.

Решение: $dA/dt = k_2B - k_1A$. $V = 2$ моль/(л·с). При достижении равновесия $[A] = [B]$, т.к. константа равновесия равна 1. $[A]=[B]= 0,2 \text{ M}$.

Вариант 2.

Задание 1.

- 1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц: Fe^{2+} , Mn , Ag и определите число неспаренных электронов в каждой из них.
- 2) Исходя из потенциала ионизации атома лития в основном состоянии (5,39 эВ) рассчитайте потенциал ионизации атома лития в возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение ($2s-2p$) происходит при облучении светом с длиной волны 670,8 нм.
- 3) Определите все возможные термы для электронной конфигурации d^2 в случае LS-связи.

Решение:

Для конфигурации d^2 при LS связи максимальная сумма $l = 4$, максимальная сумма $s = 1$. Соответственно L (сумма l) может принимать значения от 4 до -4 , S (сумма s) – от 1 до -1 . Каждое из состояний с определенным L и S может быть реализовано способами, указанными в таблице (остальные квадранты таблицы будут аналогичными).

$L \setminus S$	+1	0
+4		2^+2^-
+3	2^+1^+	2^+2^- 1^+1^-
+2	2^+0^+	2^+0^- 2^+0^+ 1^+1^-
+1	2^+-1^+ 1^+0^+	2^+-1^- 2^-1^+ 1^+0^- 1^+0^+
0	2^+-2^- 1^+-1^+	2^+-2^- 2^-2^+ 1^+-1^- 1^-1^+ 0^+0^-

Состояние с $L=4$ (максимальное), $S=0$ (единственно возможное при таком L) будет принадлежать терму 1G . Этому терму должны принадлежать еще 8 состояний (4 в данном квадранте). Последовательно вычеркиваем их из таблицы. Следующий терм – 3F (состояние с $L=3$ и $S=1$). Этот терм имеет 21-кратное вырождение (3 по S и 7 по L). В выбранном квадранте к нему относятся еще 7 состояний, кроме $L=3, S=1$. Продолжая действовать подобным образом, получаем набор термов $^3G, ^3F, ^1D, ^3P, ^1S$.

Задание 2.

- 1) Дайте определение следующим способам выражения концентрации растворов – мольная доля, молярная концентрация, массовый процент. Что из перечисленных является стандартным для выражения: а) концентрации растворителя, б) растворенного вещества в предельно разбавленном растворе.
- 2) При 20°C давление пара над чистым этанолом равно 44,5 торр, а над чистым метанолом – 88,7 торр. Рассчитайте давление пара над 50 % (вес.) раствором, а также состав пара над этим раствором при 20°C . Раствор считать идеальным.

Решение:

Закон Рауля для идеальных растворов $p_i = p_i^0 \cdot X_i$. Ответ: давление пара над раствором равно 70,5 торр, пар содержит (объемные или мольные проценты) 26 % этанола, 74 % метанола.

Вариант 3.

Задание 1.

- 1) Изобразите схематично диаграммы молекулярных орбиталей для молекул N_2 , NO , O_2 . Какие из перечисленных молекул будут иметь ЭПР спектр? Ответы обосновать.
- 2) Предложите геометрию молекулы PF_5 . Как может изменяться ^{19}F -ЯМР спектр этой молекулы при увеличении температуры. Ответы обосновать.

Решение:

PF_5 – тригональная бипирамида. При низких температурах два неэквивалентных типа атомов фтора. Без учета тонкой структуры спектр должен содержать две линии с соотношением 2:3. При высоких температурах ($\tau_{\text{обм}} \ll \tau_{\text{ЯМР}}$) должен наблюдаться один сигнал.

- 3) Качественно изобразите ПМР-спектр высокого разрешения для изомолярной смеси дифторметана и трифторметана. Объясните наблюдаемое количество линий, их интенсивности и взаимное расположение.

Решение:

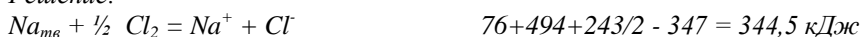
Изомолярная смесь – количества CHF_3 и CH_2F_2 одинаковы. За счет расщепления на атомах ^{19}F в первом случае сигнал протона будет кватруплетом (1:3:3:1), во втором – триплетом (1:2:1). Интегральная интенсивность поглощения для CH_2F_2 в два раза выше, чем для CHF_3 (учитывая количество веществ в молях и число протонов). В δ -шкале относительно ТМС CHF_3 будет иметь больший хим. сдвиг.

Задание 2.

- 1) Какие типы взаимодействий между частицами реализуются в кристаллической решетке NaCl , CCl_4 , $\text{C}_{(\text{алмаз})}$. Расположите следующие вещества в порядке увеличения температуры плавления: CCl_4 , NaCl , Cl_2 . Ответ обосновать.
- 2) Оцените энергию образования кристаллической решетки для NaCl , если известны следующие данные:

энтальпия сублимации $\text{Na}_{\text{тв}}$ 76 кДж/моль, первый потенциал ионизации атома Na 5,13 эВ, энергия диссоциации Cl_2 , 243 кДж/моль, средство к электрону атома Cl -3,6 эВ, энтальпия образования NaCl -384 кДж/моль.

Решение:



Энергия решетки 728,5 кДж.

Вариант 4.

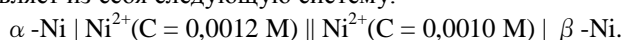
Задание 1.

1) Дайте определение понятиям гальванический элемент, электрохимический электрод. Сформулируйте особенности, характерные для электродов первого и второго рода.

2) Оценить диапазон pH, в котором равновесная концентрация Fe^{3+} будет больше чем Fe^{2+} в водном растворе ионов железа при 25 °С на воздухе. Стандартный электродный потенциал полуреакции $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ составляет +0,77 В отн. Н.В.Э., а полуреакции $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ составляет +1,23 В отн. Н.В.Э.

Ответ: при pH < 7,6.

3) Никелевый «аллотропический» элемент с электродами из разных кристаллических модификаций металла представляет из себя следующую систему:



ЭДС такого элемента при 298 К равна -3,3 мВ, а температурный коэффициент ЭДС равен $4,74 \cdot 10^{-3}$ мВ/К.

Оценить температуру фазового перехода $\alpha\text{-Ni} \rightarrow \beta\text{-Ni}$. Какие дополнительные допущения необходимо сделать для проведения такой оценки?

Решение:

$$\Delta E_{298} = \Delta E^0_{298} + 0,059/2 \log(1/1,2), \text{ откуда } \Delta E^0_{298} = -1 \text{ мВ.}$$

$$\text{Выражение для зависимости } \Delta E^0 \text{ от температуры: } = -1 + 4,74 \cdot 10^{-3}(T - 298) \text{ (мВ)} = -2,41 + 4,74 \cdot 10^{-3} T.$$

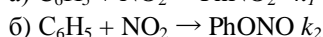
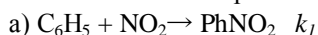
$$\Delta_{\text{ф.н.}} G^0_T = -zF\Delta E^0 = \Delta_{\text{ф.н.}} H^0_T - T\Delta_{\text{ф.н.}} S^0_T$$

Принимаем как допущения: а) $\Delta_{\text{ф.н.}} H^0_T$, $\Delta_{\text{ф.н.}} S^0_T$ постоянны в исследуемом интервале температуры, б) для твердофазных реакций $\Delta_{\text{ф.н.}} G_T \approx \Delta_{\text{ф.н.}} G^0_T$ и учитываем что при температуре фазового перехода $\Delta_{\text{ф.н.}} G_T = 0$. *Ответ: $T_{\text{ф.н.}} = 507 \text{ K}$.*

Задание 2.

1) Энергия активации элементарной необратимой реакции превращения А в В равна 100 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель константы скорости $10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{л/моль}$. Определите константу скорости этой реакции при $T = 300 \text{ K}$.

2). Отношение констант скоростей газофазных реакций



составляет $k_1/k_2 = 4$ при $T = -15^\circ \text{ C}$ и $k_1/k_2 = 2,2$ при $T = 96^\circ \text{ C}$. Рассчитайте по этим данным разницу энергий активации первой и второй реакций.

Решение:

$$\ln(4/2,2) = -(\Delta E_a/(8,31 \cdot 258) - \Delta E_a/(8,31 \cdot 369)). \Delta E_a = 11,9 \text{ кДж.}$$

Вариант 5.

Задание 1.

1) Дайте определение понятиям гальванический элемент, электрохимический электрод. Сформулируйте особенности, характерные для электродов первого и второго рода.

2) Оценить диапазон pH, в котором равновесная концентрация Fe^{3+} будет больше чем Fe^{2+} в водном растворе ионов железа при 25 °С на воздухе. Стандартный электродный потенциал полуреакции $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ составляет +0,77 В отн. Н.В.Э., а полуреакции $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ составляет +1,23 В отн. Н.В.Э.

3) Никелевый «аллотропический» элемент с электродами из разных кристаллических модификаций металла представляет из себя следующую систему:



ЭДС такого элемента при 298 К равна -3,3 мВ, а температурный коэффициент ЭДС равен $4,74 \cdot 10^{-3}$ мВ/К.

Оценить температуру фазового перехода $\alpha\text{-Ni} \rightarrow \beta\text{-Ni}$. Какие дополнительные допущения необходимо сделать для проведения такой оценки?

Задание 2.

- 1) Сформулируйте разницу между фазовыми переходами первого и второго рода.
- 2) Определите изменение энтропии при смешивании в изолированной системе 1 моль твердого льда с температурой 263,15 К и 1 моль воды с температурой 293,15 К. Теплоемкости льда и воды равны 38,3 и 75,4 Дж/(моль·К) (принять их не зависящими от температуры), теплота плавления льда при 273,15 К равна 6,03 кДж/моль.

Вариант 6.

Задание 1.

- 1) Дайте определение следующим способам выражения концентрации растворов – мольная доля, молярная концентрация, массовый процент. Что из перечисленных является стандартным для выражения концентрации: а) растворителя, б) растворенного вещества в предельно разбавленном растворе.
- 2) При 20°C давление пара над чистым этанолом равно 44,5 торр, а над чистым метанолом – 88,7 торр. Рассчитайте давление пара над 50 % (вес.) раствором, а также состав пара над этим раствором при 20°C. Раствор считать идеальным.
- 3) В воде растворено некоторое количество нелетучего неэлектролита. Найти температуру кипения данного раствора, если известно, что этот же раствор замерзает при 271,5 К. Учесть, что для чистой воды $\Delta H_{пл} = 6,03$ кДж/моль, $T_{пл} = 273,15$ К, $\Delta H_{исп} = 40,62$ кДж/моль, $T_{кип} = 373,15$ К. Определить давление паров воды над этим раствором при 298 К, если над чистой водой при 298 К оно равно 0,03168 бар.

Решение:

Для плавления. $\ln(1-X_{г-ва}) = -\Delta H_{пл}/R(1/271,5 - 1/273,15)$, откуда $X_{г-ва} = 0,017$.

Для испарения. $\ln(1-0,017) = -\Delta H_{исп}/R(1/373,15 - 1/T_x)$. Откуда $T_x = 373,63$ К.

Давление паров воды над раствором при 298 К. $p = (1-X_{г-ва})p^0$.

Задание 2.

- 1) Какие типы взаимодействий между частицами реализуются в кристаллической решетке NaCl, CCl₄, C(алмаз). Расположите следующие вещества в порядке увеличения температуры плавления: CCl₄, NaCl, Cl₂. Ответ обосновать.
- 2) Оцените энергию образования кристаллической решетки для NaCl, если известны следующие данные: энергия сублимации Na_{тв} 76 кДж/моль, первый потенциал ионизации атома Na 5,13 эВ, энергия диссоциации Cl₂, 243 кДж/моль, сродство к электрону атома Cl –3,6 эВ, энтальпия образования NaCl –384 кДж/моль.

Вариант 7.

Задание 1.

- 1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц: Cr²⁺, Mn²⁺, Ag и определите число неспаренных электронов в каждой из них.
- 2) Исходя из потенциала ионизации атома лития в основном состоянии (5,39 эВ) рассчитайте потенциал ионизации атома лития в возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение (2s-2p) происходит при облучении светом с длиной волны 670,8 нм.
- 3) Качественно опишите ЭПР спектр иона Mn²⁺ в диамагнитной матрице MgO с учетом сверхтонкой структуры (ядерный спин ⁵⁵Mn равен 5/2).

Ответ: ЭПР спектр содержит пять групп по шесть линий. Расщепление на пять групп за счет S (от 5/2 до –5/2, разрешенные переходы $\Delta S = 1$). Сверхтонкая структура (шесть линий в каждой группе) – за счет взаимодействия электронов с ядром Mn²⁺, обладающим спином.

Задание 2.

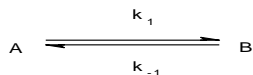
- 1) Энергия активации элементарной необратимой реакции превращения А в В равна 100 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель константы скорости 10^{13} с⁻¹·л/моль. Определите порядок реакции и константу скорости при T = 300 К.
- 2). Отношение констант скоростей газофазных реакций
 - а) C₆H₅ + NO₂ → PhNO₂ k_1
 - б) C₆H₅ + NO₂ → PhONO k_2
 составляет $k_1/k_2 = 4$ при T = -15° С и $k_1/k_2 = 2.2$ при T = 96° С. Рассчитайте по этим данным разницу энергий активации первой и второй реакций.

Вариант 8.

Задание 1.

1) Начальная скорость элементарной реакции превращения А в В равна $5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при начальной концентрации А равной 0,1 моль/л. Определите константу скорости, если реакция имеет: а) первый порядок, б) второй порядок.

2) Для элементарной обратимой реакции

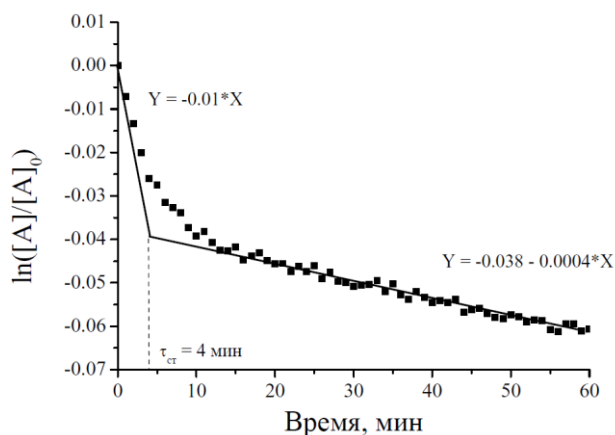
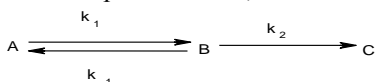


$k_1 = k_{-1} = 10 \text{ с}^{-1}$. При заданных начальных концентрациях $C^0(A) = 0,3 \text{ М}$ и $C^0(B) = 0,1 \text{ М}$ определить:

а) Начальную скорость превращения А

б) Концентрацию А по истечении бесконечно большого времени.

3) Оцените по представленной на рисунке экспериментальной кинетической кривой константы скорости элементарных стадий, если известен механизм реакции:



Решение:

k_1 равно $0,01 \text{ мин}^{-1}$ (первый участок кривой).

Далее решаем в квазистационарном приближении:

$$\tau_{ст} = 1/(k_{-1} + k_2).$$

Закон скорости для второго участка кривой: $dA/dt = -k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$, откуда $k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) = 0,0004$.

Ответ: $k_1 = k_2 = 0,01 \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1} = 0,24 \text{ мин}^{-1}$

Можно решить в квазиравновесном приближении или строгим интегрированием.

Задание 2.

1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц: Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ag и определите число неспаренных электронов в каждой из них.

2) Исходя из потенциала ионизации атома лития в основном состоянии (5,39 эВ) рассчитайте потенциал ионизации атома лития в возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение ($2s-2p$) происходит при облучении светом с длиной волны 670,8 нм.

Вариант 9.

Задание 1.

1) Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Напишите электронные конфигурации основного состояния следующих частиц: Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ag и определите число неспаренных электронов в каждой из них.

2) Исходя из потенциала ионизации фуллерена C_{60} в основном состоянии (7,6 эВ) рассчитайте потенциал ионизации C_{60} в синглетном возбужденном состоянии, если известно, что возбуждение происходит при облучении светом с длиной волны 620 нм.

3) В бензольном растворе синглетный возбужденный $^1\text{C}_{60}$ количественно переходит в триплетное возбужденное состояние $^3\text{C}_{60}$. Для $^3\text{C}_{60}$ константа скорости фосфоресценции равна $2,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, а константа скорости тушения кислородом равна $2 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте квантовый выход фосфоресценции при концентрации кислорода 10^{-5} М .

Решение:

Сводим тушение к реакции псевдопервого порядка $k_2' = 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Квантовый выход фосфоресценции - $2,5/(2,5+2,0) = 0,55$.

Задание 2.

1) Сформулируйте разницу между фазовыми переходами первого и второго рода.

2) Давление насыщенного пара C_{60} над в диапазоне температур 700-1000 К описывается формулой

$\ln P(\text{атм}) = 23,7 - 22800/T$. Оцените из этих данных энтропию и энтальпию сублимации C_{60} в этом диапазоне температур.

Решение: Предполагая, что ΔS и ΔH не зависят от T в выбранном интервале, получаем: $\Delta S = 23,7 \cdot 8,31$ Дж/(моль·К), $\Delta H = 22800 \cdot 8,31$ Дж/моль.



**Пример заданий письменного кандидатского экзамена ИХ СО
РАН
по специальности «Аналитическая химия»**

Задание 1.

1. Что такое осаждаемая и весовая формы. Кратко сформулируйте требования к весовой форме в гравиметрии.
2. Одним из способов определения содержания галогенид-ионов является осаждение их в виде AgX с последующим высушиванием осадка. Навески образца составили: 0.6128, 0.5290, 0.7024, 0.5019, 0.6050 г. Соответствующие массы весовых форм равны: 0.3040, 0.2600, 0.3480, 0.2470, 0.2970 г. Считая на хлорид, рассчитайте массовую долю галогенида в образце.
3. По данным объемного анализа из 6 титрований содержание хлорид-ионов составляет 0.212 ± 0.002 . Различаются ли значимо данные объемного и весового анализа из п. 2? Ответ обосновать.

Решение:

<i>Навеска пробы, г</i>	<i>Массы весовых форм, г</i>	<i>Масса хлорида, г</i>	<i>Массовая доля хлорида</i>
0.6128	0.3040	0.075	0.123
0.5290	0.2600	0.064	0.121
0.7024	0.3480	0.086	0.122
0.5019	0.2470	0.061	0.121
0.6050	0.2970	0.073	0.121

Средняя массовая доля хлорида по результатам весового анализа 0.122

$t=2.78$ ($f=4$, $P=0.95$)

$S=0.002$

$n=5$

Доверительный интервал

Результат анализа можно записать как $C=0.122 \pm 0.002$

Таким образом, массовая доля хлорида по результатам весового анализа 0.122 ± 0.002

Массовая доля хлорида по данным объемного анализа 0.212 ± 0.002

Из данных объемного анализа $=$, тогда $— 2.45 = 0.0019$

Сравнение двух результатов проводим с использованием t -критерия:

$t_{\text{эксн}} = |C_{\text{ср1}} - C_{\text{ср2}}| \cdot (n_1 n_2)^{1/2} / S_0 (n_1 + n_2)^{1/2}$, где:

$S_0^2 = ((n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2) / (n_1 + n_2 - 2)$; где S_1 и S_2 - стандартные отклонения для двух результатов, n_1 и n_2 - соответствующее число параллельных.

$t_{\text{эксн.}} = 0.1 \cdot (5 \cdot 6)^{0.5} / 0.002 \cdot 3.32 = 0.1 \cdot 5.4 / 0.0066 = 82$; $t_{\text{теор.}} = 2.26$

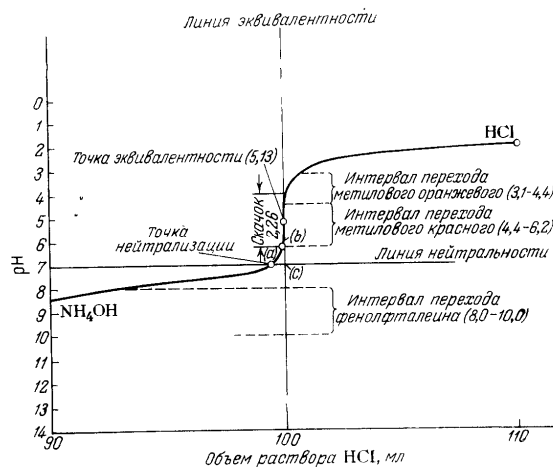
Т.к. $t_{\text{эксн.}} > t_{\text{теор.}}$, то различие между результатами значимо

Задание 2.

1. Дайте определение рН. Как определить (рассчитать, измерить) рН в точке эквивалентности?
2. Изобразите кривую титрования 0.1 М NH_3 раствором 0.1 М HCl (качественно).
3. Рассчитайте рН раствора при титровании 0.1 М NH_3 раствором 0.1 М HCl при $D = 0, 0.4, 0.95, 1.0, 1.10$ ($D = n_{HCl} / n_{NH_3}$, $pK_b(NH_3) = 4.75$).

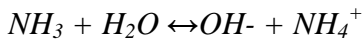
Решение:

2.



Кривая нейтрализации 0,1 М раствора аммиака 0,1 М раствором HCl.

3.



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b \cdot (1-D)/D$$

$$D=0. \quad [\text{OH}^-] = (K_b \cdot [\text{NH}_3])^{0.5} \quad \text{pH} = 14 - 0.5(\text{p}K_b - \lg C_b) = 14 - 0.5 \cdot (4.75 + 1) = 11.125$$

При добавлении соляной кислоты: $[\text{OH}^-] = K_b \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]/[\text{NH}_4^+] = K_b \cdot (1-D)/D$

$$D=0.4 \quad D=0.95 \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \cdot (1-D)/D$$

$$D=1.0 \quad \text{pH} = 0.5 \cdot (\text{p}K_w - \text{p}K_b - \lg(C_{\text{HCl}}/2))$$

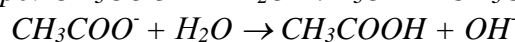
$$D=1.1 \quad \text{pH} = -\lg(C_{\text{HCl}} \cdot 0.01/20.1)$$

D	Состав раствора	pH
0	NH ₄ OH, H ₂ O	11.12
0.40	NH ₄ OH, NH ₄ ⁺	9.43
0.95	NH ₄ OH, NH ₄ ⁺	7.93
1.0	NH ₄ ⁺ , H ₂ O	5.42
1.1	NH ₄ ⁺ , HCl	3.30

Задание 3.

1. Что такое буферный раствор. Какова область применения буферных растворов?
2. Дайте определение понятию буферная емкость.
3. Рассчитайте массу навески NaOH, которую нужно добавить к 500 мл 0,100 М раствора уксусной кислоты, чтобы pH раствора стал равен 4,50. ($\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$).

Решение



$$K_a = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \text{p}[\text{CH}_3\text{COO}^-] - \text{p}[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

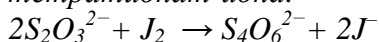
$$\text{pH} - \text{p}K_a = \lg(x/0.1-x) = -0.25; \quad x = 0.036\text{M}; \quad V = 500 \text{ мл}; \quad m = 0.72 \text{ г}$$

Задание 4.

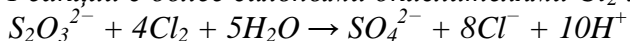
1. Что такое метод иодометрии? Какие варианты применения иодометрии вы знаете?
2. Запишите и уравняйте реакцию взаимодействия растворов иода с тиосульфат-ионом ($S_2O_3^{2-}$). Как реагируют с раствором тиосульфата натрия другие галогены?
3. 100 мл. раствора, содержащего смесь сульфата и сульфита щелочного металла (общее содержание серы 62.00 мг), титруют 0.0500 М раствором иода в KI. До скачка потенциала пошло 10.00 мл раствора I_2 . Рассчитайте концентрации сульфата и сульфита в исходном растворе. Объясните методику, укажите возможную область рН.

Решение:

2. Реакция тиосульфат-иона с иодом протекает количественно с образованием тетрагидрат-иона.



Реакции с более сильными окислителями Cl_2 и Br_2 протекают по другому:



Протекание этих реакций сильно зависит от концентраций и соотношения реагентов.

3. В смеси сульфата и сульфита натрия с иодом взаимодействует только сульфит.



m (2-экв) $I_2 = m$ (2-экв) SO_3^{2-} ; $0.05 \cdot 0.01 = 0.0005 \text{ M } SO_3^{2-} = 0.040 \text{ г } SO_3^{2-}$, что в пересчете на серу составляет **0.016 г S**.

Тогда на долю сульфата приходится **0.046 г S**, что соответствует **0.138 г сульфата**.

Таким образом, в исходном растворе содержание сульфита **0.040 г**, сульфата – **0.138 г**.

рН раствора будет < 7 , т.к. в результате реакции образуется сильная иодистоводородная кислота.

Задание 5.

1. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера. От чего зависит коэффициент экстинкции вещества ϵ ?
2. Рассчитайте рН 0.1 М раствора слабой кислоты НА если $pK_A = 5.0$.
3. Слабую кислоту НА ($C_A = 0.1 \text{ M}$, $pK_A = 6.0$) титруют раствором NaOH в присутствии индикатора НВ ($C_B = 10^{-4} \text{ M}$, $pK_B = 7.0$). Известно, что $\epsilon_A = \epsilon_{НА} = 0$, $\epsilon_B = 2000$, $\epsilon_{НВ} = 5000$, $l = 1 \text{ см}$. Как изменится оптическая плотность при прохождении точки эквивалентности (т.е. при изменении $n_{NaOH} / n_{НА}$ от 0.9 до 1.1)? Разбавлением пренебречь.

Решение. Поскольку $C_B \ll C_A$, то можно принять, что рН раствора будет определяться только положением равновесия (концентрациями форм) в системе $A^- + НА$. Величина $x = n_{NaOH} / n_{НА} = ([A^-] + [OH^-]) / C_A$. В условиях задачи $[OH^-] \ll [A^-]$. Из уравнения материального баланса $C_A = [НА] + [A^-]$ и константы протонирования $K = [НА] / [A^-][H^+]$ следует, что $x = 0.99$ соответствует $[НА] / [A^-] = 0.0101$ и $[H^+] = 10^{-8.00}$. Доли форм индикатора равны $a_{НВ} = 10^{7.00} \cdot 10^{-8.00} / (1 + 10^{7.00} \cdot 10^{-8.00}) = 0.0909$ и $a_B = 0.909$. Таким образом, $\epsilon^* = 0.0909 \cdot 5000 + 0.909 \cdot 2000 =$

2270, а оптическая плотность $D_{0,99} = \varepsilon^* \cdot C_B \cdot l = 0,227$. После точки эквивалентности рН определяется избыточной щелочью, т. е. $x = 1,01$ соответствует $[OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ или $[H^+] = 1,00 \cdot 10^{-11}$ М. В этих условиях $a_{H^+} = 0$, $a_B = 1,00$, $\varepsilon^* = 2000$, $D_{1,01} = 0,200$. Следовательно, $D_{1,01} - D_{0,99} = 0,027$.

Задание 6.

1. Какие из растворителей — бензол, CCl_4 , этиловый спирт, н-бутанол, ацетон, пиридин, гексан, толуол — можно использовать для съемки спектров в УФ области?
2. Наличие каких полос можно ожидать в спектре водно-ацетонового раствора, содержащего иодидные комплексы меди(I) CuI_2^- в избытке KI?
3. Чему равна концентрация C_M , если оптическая плотность раствора равна 0.500 ± 0.005 , $l = 1$ см? Определение проводят при $C_X = 0.200$ М. Известно, что в растворе присутствует катион металла и комплекс MX с константой устойчивости $\beta_1 = 10$. Коэффициенты экстинкции равны $\varepsilon_0 = 1.00 \cdot 10^3$, $\varepsilon_1 = 2.00 \cdot 10^3$ и определены с относительной погрешностью 1 % каждый. Оцените ошибку C_M .

Задание 7.

1. Что такое мембранный электрод? Опишите механизм возникновения мембранного потенциала и приведите пример такого электрода. От чего зависит потенциал этого электрода?
2. Что такое мешающий ион. Приведите уравнение Никольского. Что оно означает?
3. Содержание F^- -ионов в пробе объемом 100,0 мл определяли с помощью F^- -селективного электрода с твердой мембраной на основе LaF_3 . При добавлении к пробе 1,0 мл стандартного $1,00 \cdot 10^{-2}$ М раствора KF потенциал электрода изменился на -16,0 мВ. Рассчитать содержание F-ионов в анализируемой пробе (в М), если известно, что проба не содержит мешающих ионов.

Решение:

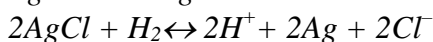
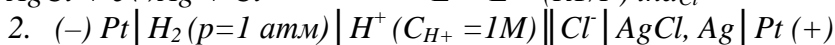
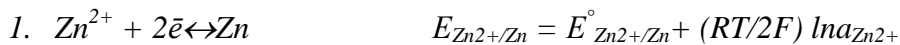
1. Потенциал ионоселективного (мембранного) электрода в общем виде описывается выражением $E_{ИСЭ} = E_M^\circ + (RT/zF) \ln a_i$.
2. $E_{ИСЭ} = E_M^\circ + (RT/zF) \ln [a_i + \sum k_{ij}^{nom} (a_j)^{Z_i/Z_j}]$,
где k_{ij}^{nom} — потенциометрический коэффициент селективности электрода.
3. Потенциал ионоселективного (мембранного) электрода в общем виде описывается выражением $E_{ИСЭ} = E_M^\circ + (RT/zF) \ln a_i$, в данном случае:
 $E_{ИСЭ} = E_M^\circ - 0,059 \lg a_F$
 $E_1 = E_M^\circ - 0,059 \lg C_x$
 $E_2 = E_M^\circ - 0,059 \lg (C_x + 1 \cdot 10^{-4})$
 $E_2 - E_1 = -0,016 = -0,059 \lg C_x + 0,059 \lg (C_x + 1 \cdot 10^{-4})$
 $C_x = 1,16 \cdot 10^{-4}$

Задание 8.

1. Что такое электроды первого и второго рода? Приведите пример таких электродов и запишите для них потенциал-определяющие реакции.
2. Составьте электрохимическую цепь из водородного ($p_{H_2}=1$ атм, $C_{H^+}=1$ М) и стандартного хлорсеребряного электрода. Запишите уравнения полуреакций и суммарной реакции, протекающих в цепи. Что является катодом и анодом в данном гальваническом элементе? Определите ЭДС гальванического элемента.

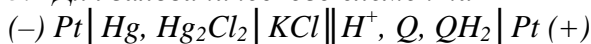
3. ЭДС в цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода ($Q + 2H^+ + 2e = QH_2$), погруженного в раствор с рН 2,15, равна 0,330 В. При замене раствора, в который помещен хингидронный электрод, другим раствором, ЭДС становится равной 0,212 В. Найдите рН второго раствора.

Решение:



$$E = E_k - E_a = 0,222 - 0 = 0,222 \text{ В}$$

3. Для гальванического элемента



$$E = E_{x_2} - E_{к.э.} \quad E_{к.э.} = const = 0,244$$

$$E_{x_2} = E^\circ_{x_2^+} + (RT/2F) \ln a_{H^+}^2 = E^\circ_{x_2^+} - 0,059 \text{ рН} \quad \text{поэтому}$$

$$E_1 = 0,33 = E_{x_2} - E_{к.э.} = E^\circ_{x_2^+} - 0,059 \times 2,15 - 0,244$$

$$E_2 = 0,212 = E_{x_2} - E_{к.э.} = E^\circ_{x_2^+} - 0,059 \times \text{рН}_2 - 0,244$$

$$0,118 = 0,059(\text{рН}_2 - 2,15)$$

$$\text{рН}_2 = 4,15$$