



Докторска програма 4.2 Химически науки (Неорганична Химия)

КОНСПЕКТ

за кандидат-докторантски изпит
в рамките на проект ИНТЕРДОК BG05SFPR001-3.004-0004-C01

2024/2025 учебна година

1. Химична връзка: същност, основни характеристики, класификация в зависимост от разпределението на електронната плътност в молекулата. Йонна връзка. Класически представи на Косел. Електростатичен модел – енергиен баланс (кулоново стабилизиране). Поляризация на йоните. Свойства на йонната връзка.

2. Ковалентна връзка – метод на валентните връзки. Същност, приложение към водородната молекула (симетрична и асиметрична вълнови функции, енергия и електронна плътност при двете състояния). Класификация на ковалентните връзки (σ -, π -и δ -връзки). Кратни връзки. Свойства на ковалентната връзка. Хибридизация на АО. Донорно-акцепторен механизъм за образуване на ковалентна връзка. Делокализирана връзка.

3. Ковалентна връзка – метод на молекулните орбитали. Същност на метода, прилики и разлики между атомни, хибридни и молекулни орбитали. Същност на варианта ЛКАО-МО и приложението му към водородната молекула (свързваща и антисвързваща МО – енергия и разпределение на електронната плътност), електронна структура на двуатомните молекули и молекулни йони на елементите от I период и на двуатомните молекули на елементите от II период (устойчивост на молекулите и йоните, порядък, енергия и дължина на връзката, магнитни свойства на молекулите). Двуатомни хетероядрени молекули – полярна връзка.

4. Кординационни съединения.

4.1. Теория на Вернер: основни понятия (комплексообразувател, координационно число, дентатност - хелати), основни положения от номенклатурата на координационните съединения, стабилност – стабилитетна константа.

4.2. Природа на химичната връзка в координационни съединения.

4.2.1. МВВ: хибридизация на АО на комплексообразувателя, вътрешно- и външноорбитални, високоспинови и нискоспинови комплекси (магнитни свойства), дуоядрени комплекси. Недостатъци на МВВ.

4.2.2. Теория на кристалното поле: основни положения, енергетични нива на d-орбиталите в сферично, октаедрично и тетраедрично поле (параметър на разцепване, спектроскопични редове, ниско- и високоспинови комплекси), магнитни и оптични свойства. Недостатъци на ТКП.

5. Химични процеси: определение и основни характеристики.

Химична термодинамика: определение, термодинамични функции (вътрешна енергия, първи принцип на термодинамиката, енталпия, втори принцип, ентропия, свободна енергия на Гибс). Посока на спонтанните процеси. Условия за равновесие в изотермно-изобарни системи.



6. Химична кинетика. Скорост на химичните реакции. Зависимост на скоростта от концентрацията на реагиращите вещества - скоростна константа, молекулност, скоростоопределящ етап, порядък на химичните реакции и представа за определянето му. Зависимост на скоростта от температурата - уравнение на Арениус и приложението му за определяне на скоростната константа, предекспоненциален множител. Активираща енергия (физичен смисъл), ентропия на активация.

7. Химично равновесие. Химична обратимост на реакцията. Равновесно състояние - особености. Равновесна константа - реакционна изотерма. Зависимост на равновесната константа от температурата - реакционна изохора и изобара. Равновесието и различни външни въздействия. Стационарно състояние.

8. Разтвори на електролити.

8.1. Теория на Арениус за електролитната дисоциация, степен на електролитна дисоциация. Дисоциация на слаби и средни по сила електролити, константа на дисоциация и връзката ѝ със степента на дисоциация.

Елементи от теорията на силните електролити. Активност, йонна сила. Произведение на разтворимост – образуване, разтваряне и превръщане на утайки, влияние на други вещества върху разтворимостта на утайките.

8.2. Теории за киселините и основите: протолитна теория, солватна теория, теория на Люис. Автопротолиза на протонните разтворители, йонно произведение на водата, водороден експонент. Хидролиза на соли: същност, механизъм, количествено описание; фактори, определящи степента на хидролиза.

ЧАСТ ВТОРА

s- Елементи

1. Първа група

1.1. Обща характеристика на елементите. Електронна конфигурация на атомите, закономерности в изменението на атомните радиуси, йонизационната енергия, електроотрицателността и степента на окисление.

1.2. Прости вещества: физични свойства, получаване, химична активност. Съединения с кислорода – (оксиди, пероксиди, супероксиди), хидроксиди (получаване на натриева основа); хидриди; бинарни съединения с халогенните и халкогенни елементи, нитрати, сулфати, карбонати.

2. Втора група

2.1. Виж въпрос 1.1.

2.2. Прости вещества: физични свойства, получаване, химична активност. Съединения с кислорода (оксиди и пероксиди), хидроксиди, хидриди, бинарни съединения с електроотрицателни елементи, калциев карбид, соли с кислородсъдържащи киселини (карбонати, сулфати, гипс).

p- Елементи

3. Тринадесета група

3.1. Виж въпрос 1.1.

3.2. Бор. Просто вещество: физични свойства (алотропни модификации), химична активност. Съединения: борани – химична връзка (електрондефицитни съединения), реакционна



способност; бориди, оксид, борна киселина и солите ѝ.

3.3. Алуминий. Просто вещество: физични свойства, получаване, химична активност – пасивиране, алуминотермия. Съединения – оксид, хидроксид, алуминати, съединения с по-електроотрицателни елементи (халогениди, сулфиди, нитриди, карбиди), сулфати, стипци.

4. Четиринадесета група

4.1. Виж въпрос 1.1.

4.2. Въглерод. Особеност в електронната конфигурация, склонност към образуване на вериги, хибридизация. Просто вещество – алотропни модификации (хибридизация, структура, свойства, приложение), химична активност. Съединения: карбиди (солеобразни, металообразни, ковалентни), оксиди (структура на СО по ММО, редуционни свойства, карбонилни комплекси (образуване по МВВ на моноядрени и клъстерни комплекси), цианиди (структура на йона, цианидни комплекси, циановодородна киселина), въглеродна киселина и солите ѝ.

4.3. Силиций. Физични свойства (полупроводници, алотропни модификации), получаване, химична активност (образуване на хомо- и хетеровериги). Съединения: силани, силициди, халогениди (хидролиза), съединения с азот и въглерод, диоксид (структура, полиморфни форми).

5. Петнадесета група

5.1. Виж въпрос 1.1.

5.2. Азот. Просто вещество: молекула по МВВ и ММО, физични свойства, получаване, химична активност (взаимодействие с алкални метали). Съединения на азот (-III): нитриди, амоняк (молекула по МВВ, течен амоняк, химични свойства, равновесие в системата $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, производни на амоняка, амониєви соли); азот (-II): хидразин; азот (-I): хидроксиламин. Азотни оксиди.

5.3. Фосфор. Просто вещество: физични свойства (алотропни модификации), получаване, химична активност. Съединения: оксиди, фосфиди (фосфин), киселини и солите им, халогениди.

6. Шестнадесета група

6.1. Виж въпрос 1.1.

6.2. Кислород. Просто вещество: физични свойства (алотропия), структура на молекулата на озон, получаване, химична активност. Съединения с водорода: вода (структура на молекулата, аномални физични свойства, химични свойства, тежка вода), кристалохидрати и клатрати; водороден пероксид (структура, получаване, киселинни и окислително-редуционни свойства, диспропорциониране); оксиди (класификация).

6.3. Сяра. Просто вещество: физични свойства (алотропни модификации), получаване (метода на Фраш и Клаус), химична активност. Съединения: сяроводород (киселинни и редуционни свойства), сулфиди и персулфиди, халогениди, оксиди, кислород съдържащи киселини.

7. Седемнадесета група

7.1. Виж въпрос 1.1.

7.2. Флуор. Просто вещество: физични свойства, получаване, химична активност. Съединения с кислорода, флуороводород (димеризация, киселина – сила, свойства, соли)

7.3. Хлор, бром, йод. Прости вещества: физични свойства, получаване, химична активност – взаимодействие с водород (верижна реакция) и с вода. Съединения с водорода



(киселинни и редукиционни свойства). Кислород съдържащи киселини и солите им (киселинни и окислителни свойства).

d- Елементи

8. Атоми на d-елементите - електронна конфигурация в основно състояние. Сравнение на атомните свойства на 3d-, 4d- и 5d- елементите (влияние на лантаноидното свиване), сравнение със свойствата на s-елементите. Физични свойства на преходните метали. Химични свойства – отнасяне към кислород; отнасяне към други елементи от втори период (B, C, N); отнасяне към киселини и основи. Нестехиометрични оксиди.

9. Оксиди и хидроксида на 3d-, 4d- и 5d- елементите в различни окислителни състояния – стабилност, свойства, изменение на химичния характер.

10. Координационни съединения на d- елементите в различни окислителни състояния – стабилност, свойства, примери. Сандвичеви комплекси – фероцен, химична връзка във фероцена.

f- Елементи

11. Лантаноиди – електронна конфигурация; изменение на атомните и йонните радиуси; степени на окисление – стабилност. Съединения в различни степени на окисление.

Литература

1. Е. Киркова. Обща химия. Унив. изд. “Св. Кл. Охридски”, С., 4^{-то} издание, 2013.
2. Е. Киркова. Химия на елементите и техните съединения. Унив. изд. “Св.Кл.Охридски”, С., 4^{-то} издание, 2013.
3. Д. Лазаров. Неорганична химия. Унив. изд. “Св. Кл. Охридски”, С., 5^{-то} издание, 2014.
4. Н. Ахметов. Общая и неорганическая химия. Высшая школа, М., 1988.
5. Л. Генов, М. Манева-Петрова. Неорганична химия, т. I и II. Наука и изкуство, С., 1989 и всички др. издания.
6. Б. Дякова. Обща химия. Унив. изд. “Св. Кл. Охридски“, С., 1995 и всички др.издания.
7. M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, Inorganic Chemistry, Oxford Univ. Press, 7^{-th} ed., 2018.
8. P. Atkins, J. De Palma. Physical Chemistry, Oxford Univ. Press, 9^{-th} ed., 2010.
9. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann. Advanced Inorganic Chemistry. J. Wiley, NewYork, ..., 6^{-th} ed., 1999.

Октомври 2022 г.

Съставил: проф. д-р Мария Миланова