

**ПРОГРАМА**

*за провеждане на конкурсен изпит за докторанти по специалност*

**01.05.02. Неорганична химия**

**ЧАСТ ПЪРВА**

**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 ( $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -връзки). Кратни връзки. Свойства на ковалентната връзка. Хибридизация на АО. Донорно-акцепторен механизъм за образуване на ковалентна връзка. Делокализирани връзки.

**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 молекулярни 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. Комплексни съединения.**

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

**5. Природа на координационната връзка.**

**а)** Природа на координационната връзка по МВВ: хибридизация на АО на комплексообразувателя, вътрешно- и външноорбитални, високоспинови и нискоспинови комплекси (магнитни свойства), двуйдрени комплекси. Недостатъци на МВВ.

**б)** Природа на координационната връзка по теорията на кристалното поле: основни положения, енергетични нива на орбиталите в сферично, октаедрично и тетраедрично поле (параметър на разцепване, спектрохимичен ред, ниско- и високоспинови комплекси), магнитни и оптични свойства на комплексите. Недостатъци на ТКП.

**6. Някои основни понятия от химичната термодинамика.** 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.

**7. 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.

**8. 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.

**9. Разтвори на електролити.**

**а)** Теория на Арениус за електролитната дисоциация, степен на електролитна дисоциация. Дисоциация на слаби електролити, константа на дисоциация и връзката и 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.

**б)** Теория на киселините и основите: протолитна теория, солватна теория, теория на Люис. Автопротолиза на протонните разтворители, дисоциация и йонно произведение на водата, водороден експонент.

Хидролиза на соли: същност, механизъм, количествено описание, фактори, определящи степента на хидролиза.

**10. Основи на електрохимията**

**а)** Равновесие метал-разтвор на електролит, електрод, електроден потенциал, двоен електричен слой, уравнение на Нернст, стандартен електроден потенциал, водороден електрод. Галваничен елемент: устройство и действие (същност на процесите). Ред на нормалните електродни потенциали и приложението му (активност на металите според този ред и според периодичната система). Редоксипотенциали: уравнение на Петерс, използване за определяне посоката на химичните процеси.

**б)** Електролиза: същност, зависимост ток/напрежение, химична поляризация, разложително напрежение, отделителен потенциал на йоните, свръхнапрежение. Закони на Фарадей.

## ЧАСТ ВТОРА

### 1. Първа група на периодичната система

**а) Обща характеристика на елементите от двете подгрупи.** Електронна конфигурация на атомите, закономерности в изменението на атомните радиуси, йонизационната енергия, електроотрицателността и степента на окисление. Прости вещества – плътност, твърдост, температура на топене, стандартен редокси потенциал. Употреба.

**б) I A група.** Прости вещества: физични свойства, получаване, химична активност. Съединения с кислорода – оксиди, пероксиди, супероксиди, хидроксиди (получаване на натриева основа); хидриди; бинерни съединения с халогенните и халкогенни елементи,

нитрати, сулфати, карбонати.

**в) I Б група.** Прости вещества: физични свойства; получаване; химична активност. Съединения с кислорода, хидроксиди, бинерни съединения с халогени и халкогени, комплексни съединения.

## 2. Втора група на периодичната система

**а) Виж въпрос 1.а.**

**б) II А група.** Прости вещества: физични свойства, получаване, химична активност. Съединения с кислорода (оксиди и пероксиди), хидроксиди, хидриди, бинерни съединения с по-електроотрицателни елементи, калциев карбид, соли с кислородсъдържащи киселини (карбонати, сулфати, гипс).

**в) II Б група.** Прости вещества: физични свойства, получаване, химична активност. Съединения с кислорода, хидроксиди, бинерни съединения с по-електроотрицателните елементи, меркуросъединения, комплексни съединения.

## 3. Трета група на периодичната система

**а) Виж въпрос 1.а.**

**б) Бор.** Просто вещество: физични свойства (полиморфизъм), химична активност. Съединения: борани – химична връзка (електрондефицитни съединения), реакционна способност; бориди, оксид, борна киселина и солите ѝ.

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

**г) III Б група.** Прости вещества: физични свойства, получаване. Съединения – оксиди, хидроксиди, хидриди, халогениди, карбиди, комплексни съединения. Лантаноиди и актиноиди – особености в електронната структура и отражението ѝ върху свойствата им, степени на окисление.

## 4. Четвърта група на периодичната система

**а) Виж въпрос 1.а.**

**б) Въглерод.** Особеност в електронната конфигурация, склонност към образуване на вериги, хибридизация. Просто вещество – алотропни форми (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.

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

**г) IV Б група.** Прости вещества: физични свойства, получаване – транспортни реакции, химична активност. Съединения с кислорода (полиморфизъм), хидроксиди, хидриди, халогениди (хидролиза), сулфиди, карбиди, нитриди.

## 5. Пета група на периодичната система

**а) Виж въпрос 1.а.**

**б) 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, амониеви соли); азот (-II): хидразин; азот (-I): хидроксиламин. Азотни оксиди.

**в) Фосфор.** Просто вещество: физични свойства (алотропни модификации), получаване, химична активност. Съединения: оксиди, фосфили (фосфин), киселини и солите им, халогенили, комплексни съединения.

**г) V Б група.** Ванадий: просто вещество - свойства и получаване. Най-важни съединения (оксиди, хидроксили, ванадати).

## 6. Шеста група на периодичната система

**а) Виж въпрос 1.а.**

**б) Кислород.** Просто вещество: физични свойства (алотропия), структура на молекулата на  $\text{O}_3$ , 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-редукционни свойства, диспропорциониране); оксиди (класификация).

**в) Сяра.** Просто вещество: физични свойства (алотропия), получаване (методи на Фраш и Клаус), химична активност. Съединения: сяроводород (киселинни и редукционни свойства), сулфили и персулфили, халогенили, оксиди, кислород-съдържащи киселини.

**г) VI Б група.** Прости вещества: физични свойства, получаване (прахова металургия), химична активност (стабилност на съединения с различна степен на окисление). Съединения: оксиди, сулфили, нитриди, карбиди, соли на кислород-съдържащи киселини (стипци).

## 7. Седма група на периодичната система

**а) Виж въпрос 1.а.**

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

**в) Хлор, бром, йод.** Прости вещества: стабилност на молекулата  $\text{Cl}_2$ , физични свойства, получаване, химична активност – взаимодействие с  $\text{H}_2$  (верижна реакция) и с  $\text{H}_2\text{O}$ . Съединения с водорода (киселинни и редукционни свойства). кислород-съдържащи киселини и солите им (киселинни и окислителни свойства),.

**г) VII Б група.** Манган: просто вещество – свойства и получаване. Съединения в степени на окисление +II, +III, +IV, +VI, +VII.

## 8. Осма Б група на периодичната система

**а) Обща характеристика** (Fe, Ru, Os), (Co, Rh, Ir), (Ni, Pd, Pt). Сравнителен анализ на елементите от подгрупата на желязото.

**б) Желязо** Разпространение и употреба. Просто вещество: свойства и получаване.

Съединения в степени на окисление II, III, VI.

**в) Кобалт и никел.** Разпространение и употреба. Съединения в степени на окисление II, III, IV.

### Литература

1. P.W. Atkins. Physical Chemistry, Fifth edition, Oxford Univ. Press, Oxford , Melbourne, Tokyo, 1994 (Еткинс, П. Физическая химия, т.1 и 2. Мир, М., 1980).
2. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann. Advanced Inorganic Chemistry. J. Wiley, New York, ..., 1999.
3. Н.Ахметов. Обща и неорганическа химия. Высшая школа, М., 1988.
4. Д.Лазаров. Неорганична химия. Унив. изд. "Св. Кл.Охридски", С., 2006.
5. Л.Генов, М.Манева-Петрова. Неорганична химия, т. I и II. Наука и изкуство, С., 1989.
6. Е. Киркова. Обща химия. Унив. изд. "Св. Кл.Охридски", С., 2001.
7. Е.Киркова. Химия на елементите и техните съединения. Унив. изд. "Св. Кл.Охридски", С., 2007.
8. Б.Дякова. Обща химия. Унив.изд. "Св.Кл.Охридски", С., 1995.

Юли 2009 г.

Ръководител на Катедрата:.....

(доц.д-р И. Караджова)