

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

УТВЕРЖДАЮ
Зам. декана ФНМ по учебной
работе
_____/А.В. Кнотько /
«__» _____ 2016 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины:

Современная неорганическая химия

Уровень высшего образования:
бакалавриат

Направление подготовки:
04.03.02 Химия, физика и механика материалов

Направленность (профиль)/специализация ОПОП:
общий

Форма обучения:
очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Методической комиссией факультета наук о материалах
(протокол №_____, дата)

Москва 2016

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов» (программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки) в редакции приказа МГУ от _____20__ г.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО: вариативная часть, естественнонаучная подготовка, курс предназначен для студентов факультета наук о материалах 4-го года обучения (7-й семестр), курс является обязательным

2. Входные требования для освоения дисциплины, предварительные условия (если есть):

Общая химия и химия элементов
Математический анализ
Общая физика
Квантовая физика

3. Результаты обучения по дисциплине:

Знать: теоретические основы неорганической химии

Уметь: применять Периодический закон для анализа закономерностей в изменении свойств неорганических соединений, искать и анализировать научную информацию о физических и химических свойствах основных классов неорганических соединений

Владеть: современными методами анализа научной информации о химической связи, молекулярном и кристаллическом строении и реакционной способности неорганических соединений

Иметь опыт работы с современной учебной и научной химической литературой

4. Объем дисциплины составляет 4 з.е. (144 ак.ч.)

5. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий:

5.1. Структура дисциплины по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий (в строгом соответствии с учебным планом)

Вид работы	Семестр				Всего
	7				
Общая трудоёмкость, акад. Часов	144				144
Аудиторная работа:	72				72
Лекции, акад. Часов	36				36
Семинары, акад. Часов	36				36
Лабораторные работы, акад. часов					
Самостоятельная работа, акад. Часов	72				72
Вид итогового контроля (зачёт, экзамен)	Экз.				

5.2. Содержание разделов (тем) дисциплины

№1. 4 часа.

1. Симметрия молекул, точечные группы симметрии. Симметрия орбиталей, таблица характеров, представления. Метод МО-ЛКАО для многоатомных молекул. Концепция групповых орбиталей, многоцентровые взаимодействия, энергетические диаграммы МО многоатомных молекул. Корреляционные диаграммы, диаграммы Уолша: геометрия молекул.

№2. 4 часа

Локализация, делокализация, гибридизация на примерах соединений элементов второго периода. Гипервалентность, электронодефицитные молекулы. Катенация, кратные связи. Принцип изолобального соответствия.

№3-4. 6 часов.

Ван-дер-Ваальсово взаимодействие в молекулярных твердых телах, диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи, ковалентные кристаллы, степень ионности ковалентной связи. Ионная модель строения кристаллов, константа Маделунга, энергия ионной кристаллической структуры, уравнение Борна-Ланде, уравнение Капустинского. Цикл Борна-Габера. Правила Полинга устойчивости ионных соединений.

№ 5. 4 часа

Условия образования координационной связи в рамках ионной модели и представлений Льюиса. Теория мягких и жестких кислот и оснований Пирсона – квантовохимические основы и количественный аспект – уравнение Драго-Вейланда.

№ 6-7. 8 часов.

Устойчивость комплексов, энтропийный вклад: хелатирование, взаимодействие с макролигандами, сольватный эффект. Особенности комплексообразования s-металлов. Комплексы с краун-эфирами и криптандами. Алкалиды, электриды.

Особенности комплексообразования d-элементов. Расщепление орбиталей в полях различной симметрии.

Факторы, влияющие на параметры расщепления, спектрохимический ряд лигандов (взаимосвязь орбитального строения лиганда с его положением в ряду). Магнитные свойства комплексов 2d-металлов.

Реальная электронная конфигурация атомов, термы. Расщепление термов основного состояния в зависимости от симметрии окружения. Энергетические диаграммы для многоэлектронных систем (Оргела и Танабе-Сугано). Спектры электронных переходов.

Явление переноса заряда, π -связывание, образование кратных связей металл-лиганд. Комплексы d-элементов с π -донорными лигандами: комплексы с NO, ненасыщенными углеводородами; металлоцены, металлокарбены (Фишера и Шрока) – взаимосвязь характера химической связи и реакционной способности.

Правило Сиджвика (ЭАН). Карбонилы: получение, строение и свойства, карбонилат-ионы. Аналоги карбониллов.

№ 8. 4 часа

Роль f-орбиталей, учет сильного спин-орбитального взаимодействия. Термы f-элементов, магнитные свойства комплексов f-элементов. Различия и сходства лантанидов и актинидов, аналогия свойств легких актинидов и d-элементов.

№ 9-10. 6 часов

Механизмы реакций с участием моноядерных комплексов. Энергия активации. Предсказание реакционной способности по электронной конфигурации центрального атома (на примере первого переходного ряда).

Взаимное влияние лигандов. Механизмы окислительно-восстановительных реакций: процессы переноса электрона и переноса атома, внутри- и внешнесферные процессы.

Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Понятие о каталитическом цикле, катализ с участием комплексов переходных металлов.

№ 11-12. 6 часов.

Типы взаимодействия металл-металл в многоядерных комплексах. Прямое взаимодействие, косвенный магнитный обмен. Опосредованное взаимодействие между атомами металла в полимерных комплексах, кооперативный эффект Яна-Теллера.

Связь металл-металл в многоядерных комплексах: соединения типа $[M_2X_8]^{n-}$ и $M_2(O_2CR)_4$. Понятие о σ -компоненте химической связи на примерах соединений с четырехкратной связью металл-металл.

Изменение кратности связи в соединениях 4d и 5d металлов при "движении по периоду"; устойчивость и реакционная способность соединений при изменении кратности связи.

№ 13-14. 6 часов

Кластеры, правило ЭАН. Строение и свойства кластерных соединений типа M_6X_8 и M_6X_{12} . Числа КВЭ и КСЭ, электрондефицитные соединения с многоцентровой связью металл-металл.

Внешние лиганды и лигандный обмен в рядах соединений типа $M6X8$ и $M6X12$ от $Zr(Hf)$ до $Pd(Pt)$. Конденсация кластерных фрагментов.

Полианионные кластеры, применение методов МО и ВС для описания их электронного строения. Фазы Цинтля: принцип электронного подсчета, особенности строения и свойств.

№ 15. 4 часа

Предмет супрамолекулярной химии. Понятия о субстрате и рецепторе, особенности межмолекулярных взаимодействий. Классы неорганических супрамолекулярных архитектур.

№ 16-17. 6 часов

Энергия связи в металлах. Зонная структура твердого тела.

Решетки Браве. Ячейка Вигнера-Зейтца. Обратная решетка. Зоны Бриллюэна. Образование зон в результате перекрывания орбиталей. Характеристики зоны, плотность состояний.

Металлы, диэлектрики, полупроводники: собственные и несобственные. Электрические свойства: основные формулы. Магнитные свойства: основные формулы. Парамагнетизм Паули. Прямое и косвенное обменные взаимодействия.

№ 18-19. 8 часов.

Электронное строение оксидов d-металлов со структурой каменной соли. Зонная структура. Изменение магнитных и электрофизических свойств в ряду $TiO - NiO$. Оксиды переходных металлов со структурой рутила. Зонная структура. Магнитные и электрофизические свойства оксидов ряда $TiO_2 - MnO_2$ и некоторых оксидов элементов 5 и 6 периодов.

Оксиды переходных металлов со структурой корунда. Зонная структура. Изменение магнитных и электрофизических свойств в ряду оксидов титана-железа.

Сульфиды переходных металлов с общей формулой ES и ES_2 . Особенности структуры и свойств (в сравнении с соответствующими оксидами).

Оксиды со структурой типа ReO_3 . Фазы кристаллографического сдвига. Гомологические ряды оксидных соединений. Бронзы.

Соединения, относящиеся к структурному типу перовскита: структурные искажения и переход металл-диэлектрик в зависимости от природы металла и заселенности "А"-позиции. Аниондефицитные соединения. Пироэлектрические свойства. Сегнетоэлектрические структурные переходы ($BaTiO_3$). Ферроики.

№ 20-21. 6 часов

Особенности низкоразмерных структур. Цепочечные структуры: одномерная проводимость

Пайерлсовское искажение. Двумерные проводники на примерах халькогенидов d-металлов типа MX_2 .

Низкоразмерный магнетизм в оксидах и фторидах сложных оксидах переходных металлов.

6. Фонд оценочных средств (ФОС, оценочные и методические материалы) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю).

6.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости, критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

Раздел 1. Название раздела Симметрия и химическая связь в многоатомных молекулах

Тема 1.1 Название темы Основные определения и основы метода МО-ЛКАО

Содержание темы Симметрия молекул, точечные группы симметрии. Симметрия орбиталей, таблица характеров, представления. Метод МО-ЛКАО для многоатомных молекул. Концепция групповых орбиталей, многоцентровые взаимодействия, энергетические диаграммы МО многоатомных молекул. Корреляционные диаграммы, диаграммы Уолша: геометрия молекул.

Задания для самостоятельной работы

1. Перечислите закрытые элементы симметрии
2. Укажите основные приближения метода МО-ЛКАО
3. Дайте определение понятию «групповые орбитали»

4. Рассмотрите понятия «представление», «непереводимое представление», «характер», «операция симметрии», «точечная группа симметрии»
5. Определите элементы симметрии и точечную группу молекул CH_4 , PF_5 , NO_2 , XeF_4 , BF_3 , SnFCl
6. Постройте энергетическую диаграмму молекулы аммиака, используя подход групповых орбиталей

Тема 1.2 Название темы *Некоторые принципы и следствия метода МО-ЛКАО*

Содержание темы *Локализация, делокализация, гибридизация на примерах соединений элементов второго периода. Гипервалентность, электронодефицитные молекулы. Катенация, кратные связи. Принцип изолобального соответствия.*

Задания для самостоятельной работы

1. Дайте определение понятию «гибридизация».
2. Приведите примеры электрондефицитных и гипервалентных молекул, подтвердите расчетом Ваш выбор.
3. Приведите примеры изолобальных ионов и молекул.
4. Предложите объяснение причины диагонального сходства на примере пары элементов Ве-Аl
5. Обсудите изменение первого потенциала ионизации в 3м периоде.
6. Дайте определение понятию «катенация». Обсудите изменение склонности к катенации у элементов 15й группы ПС.

Тема 1.3 Название темы *Межмолекулярные и нековалентные взаимодействия*

Содержание темы *Ван-дер-Ваальсово взаимодействие в молекулярных твердых телах, диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи, ковалентные кристаллы, степень ионности ковалентной связи. Ионная модель строения кристаллов, константа Маделунга, энергия ионной кристаллической структуры, уравнение Борна-Ланде, уравнение Капустинского. Цикл Борна-Габера. Правила Полинга устойчивости ионных соединений*

Задания для самостоятельной работы

1. Перечислите известные Вам типы межмолекулярного взаимодействия и расставьте их в порядке убывания энергии
2. Сравните особенности, энергию и направленность ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия
3. Обсудите, от каких факторов зависит константа Маделунга.
4. Обсудите факторы, определяющие термодинамическую устойчивость ионных соединений.
5. Перечислите и обсудите основные особенности формирования водородной связи и ее влияния на физические свойства соединений.

Раздел 2. Название раздела *Комплексные соединения.*

Тема 2.1 Название темы *Образование моноядерных комплексов*

Содержание темы *Условия образования координационной связи в рамках ионной модели и представлений Льюиса. Теория мягких и жестких кислот и оснований Пирсона – квантовохимические основы и количественный аспект – уравнение Драго-Вейланда. Устойчивость комплексов, энтропийный вклад: хелатирование, взаимодействие с макролигандами, сольватный эффект. Особенности комплексообразования s-металлов. Комплексы с краун-эфирами и криптандами. Алкалиды, электриды.*

Задания для самостоятельной работы

1. Перечислите положение теории Льюиса.

- Отнесите следующие катионы к мягким или жестким по Пирсону, мотивируйте свой выбор: Fe^{3+} , Bi^{3+} , La^{3+} , Ga^{3+} , Na^{1+} , Ru^{2+} , Cu^{2+}
- Обсудите смысл параметров С и E, входящих в уравнение Драго-Вейланда
- Среди факторов, определяющих устойчивость комплексов, выделите термодинамические и кинетические.
- Что такое хелатный эффект? Приведите примеры соединений, в которых он проявляется.
- Перечислите основные факторы, определяющие устойчивость комплексов щелочных металлов.

Тема 2.2 Название темы *Электронное строение и свойства моноядерных комплексов d-металлов*

Содержание темы *Особенности комплексообразования d-элементов. Расщепление орбиталей в полях различной симметрии. Факторы, влияющие на параметры расщепления, спектрохимический ряд лигандов (взаимосвязь орбитального строения лиганда с его положением в ряду). Магнитные свойства комплексов 3d-металлов. Реальная электронная конфигурация атомов, термы. Расщепление термов основного состояния в зависимости от симметрии окружения. Энергетические диаграммы для многоэлектронных систем (Оргела и Танабе-Сугано). Спектры электронных переходов. Явление переноса заряда, π -связывание, образование кратных связей металл-лиганд. Комплексы d-элементов с π -донорными лигандами: комплексы с NO, ненасыщенными углеводородами; металлоцены, металлокарбены (Фишера и Шрока) – взаимосвязь характера химической связи и реакционной способности. Правило Сиджвика (ЭАН). Карбонилы: получение, строение и свойства, карбонилат-ионы. Аналоги карбонилов.*

Задания для самостоятельной работы

- Назовите основные положения теории кристаллического поля.
- Постройте энергетическую диаграмму расщепления орбиталей иона Ru^{2+} в октаэдрическом поле лигандов.
- Дайте относительное расположение в спектрохимическом ряду следующих лигандов: SCN^{1-} , Cl^{1-} , py , CN^{1-} , NH_3
- Рассмотрите квантовые числа атома или иона.
- Дайте определение понятию «терм» и обсудите способ вывода терма основного состояния
- Обсудите особенности расщепления терма основного состояния в октаэдрическом поле.
- Укажите основные особенности и области применения диаграмм Оргела и Танабэ-Сугано
- Рассмотрите влияние π -связывания на диаграмму МО октаэдрических комплексов переходных металлов. Сравните влияние донорных и акцепторных лигандов.
- Рассмотрите кратность связи металл-лиганд в алкилиденных и карбеновых комплексах переходных металлов. Сравните энергетические особенности карбенов Фишера и Шрока.
- Что такое правило Сиджвика?
- Обсудите особенности образования и электронного строения карбонилов переходных металлов

Тема 2.3 Название темы *Особенности комплексов f-металлов*

Содержание темы *Роль f-орбиталей, учет сильного спин-орбитального взаимодействия. Термы f-элементов, магнитные свойства комплексов f-элементов. Различия и сходства лантанидов и актинидов, аналогия свойств легких актинидов и d-элементов.*

Задания для самостоятельной работы

- Обсудите особенности 4f орбиталей – их энергию, радиальное распределения – и их влияние на свойства соединений лантанидов.
- Рассмотрите влияние сильного спин-орбитального взаимодействия на свойства производных f-металлов

3. Выведите термы основного состояния для ионов Pr^{4+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} , Tm^{2+} , Yb^{3+}
4. Обсудите сходство и различие химических свойств соединений лантанидов и актинидов.
5. Обсудите причины и проявления сходства химии ранних 5f-металлов и переходных металлов 5го и 6го периодов

Раздел 3. Реакционная способность комплексных соединений

Тема 3.1. Реакционная способность комплексных соединений

Содержание темы Механизмы реакций с участием моноядерных комплексов. Энергия активации. Предсказание реакционной способности по электронной конфигурации центрального атома (на примере первого переходного ряда). Взаимное влияние лигандов. Механизмы окислительно-восстановительных реакций: процессы переноса электрона и переноса атома, внутри- и внешнесферные процессы. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование. Понятие о каталитическом цикле, катализ с участием комплексов переходных металлов.

Задания для самостоятельной работы

1. Рассмотрите основные отличия ассоциативного, диссоциативного и обменного механизмов реакций
2. Обсудите методы исследования механизмов реакций комплексных соединений
3. Обсудите основные причины и проявление взаимного влияния лигандов на примере квадратных комплексов палладия и платины
4. Что такое барьер по Маркусу-Хашу? Как он определяет протекание окислительно-восстановительных реакций комплексных соединений
5. Обсудите энергетические и размерные факторы, определяющие протекание окислительно-восстановительных реакций комплексных соединений
6. Сравните внешнесферные и внутрисферные реакции
7. Рассмотрите основные особенности реакции окислительного присоединения.
8. Обсудите каталитические реакции с использованием понятия «петля Толмена»

Раздел 4. Основы химии кластеров

Тема 4.1. Полиядерные системы и взаимодействие металл-металл

Содержание темы Типы взаимодействия металл-металл в многоядерных комплексах. Прямое взаимодействие, косвенный магнитный обмен. Опосредованное взаимодействие между атомами металла в полимерных комплексах, кооперативный эффект Яна-Теллера. Связь металл-металл в биядерных комплексах: соединения типа $[\text{M}_2\text{X}_8]^{n-}$ и $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$. Понятие о δ -компоненте химической связи на примерах соединений с четырехкратной связью металл-металл. Изменение кратности связи в соединениях 4d и 5d металлов при "движении по периоду"; устойчивость и реакционная способность соединений при изменении кратности связи.

Задания для самостоятельной работы

1. Сравните непосредственное и косвенное взаимодействие между атомами металла в биядерном комплексном соединении
2. Обсудите понятие «сверхобмен» и его проявление
3. Сравните понятия «эффект Яна-Теллера 1го рода» и «кооперативный эффект Яна-Теллера»
4. Рассмотрите образование кратной связи между атомами металла.
5. Рассмотрите особенности δ -компоненты химической связи и ее влияние на кратность связи металл-металл

Тема 4.2. Островные и конденсированные кластеры

Содержание темы Кластеры, правило ЭАН. Строение и свойства кластерных соединений типа M_6X_8 и M_6X_{12} . Числа КВЭ и КСЭ, электрондефицитные соединения с многоцентровой связью металл-металл. Внешние лиганды и лигандный обмен в рядах соединений типа M_6X_8 и M_6X_{12} от Zr(Hf) до Pd(Pt). Конденсация кластерных фрагментов. Полианионные кластеры на примере соединений элементов подгруппы фосфора, применение методов МО и ВС для описания их электронного строения. Фазы Цинтля: принцип электронного счета, особенности строения и свойств.

Задания для самостоятельной работы

1. Обсудите применение правила Сиджвика к кластерным соединениям.
2. Сравните строение и электронные свойства различных кластеров переходных металлов с октаэдрическим металлоостовом.
3. Дайте определение понятиям «число кластерных валентных электронов» и «число кластерных скелетных электронов»
4. Обсудите основные различия кластеров d-металлов с донорными и акцепторными лигандами
5. Приведите основные различия кластеров переходных и непереходных металлов
6. Дайте определение понятию «фаза Цинтля»
7. Обсудите, являются ли следующие соединения фазами Цинтля: $KSnSb$, $NaBF_4$, LiP , $MgAs_2$

Тема 4.3. Введение в супрамолекулярную химию

Содержание темы Предмет супрамолекулярной химии. Понятия о субстрате и рецепторе, особенности межмолекулярных взаимодействий. Классы неорганических супрамолекулярных архитектур.

Задания для самостоятельной работы

1. Обсудите понятия «гость, хозяин, субстрат, рецептор»
2. Сравните особенности хелатного и макроциклического эффектов
3. Обсудите понятие «комплементарность», его составляющие и проявление в супрамолекулярной химии
4. Рассмотрите классификацию неорганических супрамолекулярных ансамблей по Ройтеру-Мюллеру.
5. Приведите примеры 3D супрамолекулярных ансамблей
6. Рассмотрите особенность металл-органических координационных полимеров и гибридных соединений

Раздел 5. Основы химии твердого тела

Тема 5.1. Введение в электронное строение твердого тела

Содержание темы Энергия связи в металлах. Зонная структура твердого тела. Решетки Браве. Ячейка Вигнера-Зейтца. Обратная решетка. Зоны Бриллюэна. Образование зон в результате перекрывания орбиталей. Характеристики зоны, плотность состояний. Металлы, диэлектрики, полупроводники: собственные и несобственные. Электрические свойства: основные формулы. Магнитные свойства: основные формулы. Парамагнетизм Паули. Прямое и косвенное обменные взаимодействия.

Задания для самостоятельной работы

1. Обсудите понятия трансляционного базиса, решетки Бровэ, решетки Бравэ с базисом.
2. Рассмотрите выбор примитивных элементарных ячеек для кубических центрированных решеток.
3. Что является трансляционным базисом обратной ячейки в k-пространстве?
4. Опишите алгоритм построения 1 зоны Бриллюэна.

5. Что такое поверхность Ферми? Приведите примеры расчета радиуса поверхности Ферми для простых металлов.

Тема 5.2. Твердые тела с трехмерной структурой

Содержание темы Электронное строение оксидов d-металлов со структурой каменной соли. Зонная структура. Изменение магнитных и электрофизических свойств в ряду TiO – NiO. Оксиды переходных металлов со структурой рутила. Зонная структура. Магнитные и электрофизические свойства оксидов ряда TiO₂ – MnO₂ и некоторых оксидов элементов 5 и 6 периодов. Оксиды переходных металлов со структурой корунда. Зонная структура. Изменение магнитных и электрофизических свойств в ряду оксидов титана-железа. Сульфиды переходных металлов с общей формулой ЭS и ЭS₂. Особенности структуры и свойств (в сравнении с соответствующими оксидами). Оксиды со структурой типа ReO₃. Фазы кристаллографического сдвига. Гомологические ряды оксидных соединений. Бронзы. Соединения, относящиеся к структурному типу перовскита: структурные искажения и переход металл-диэлектрик в зависимости от природы металла и заселенности "А"-позиции. Аниондефицитные соединения. Пироэлектрические свойства. Сегнетоэлектрические структурные переходы (BaTiO₃). Ферроики.

Задания для самостоятельной работы

1. Обсудите закономерности изменения магнитных и электрических свойств в ряду монооксидов 3d-переходных.
2. Каким типом проводимости обладали бы NbS₂ и MoS₂ при условии октаэдрической координации атомов металла в данных соединениях? (Сравните с тригонально-призматической координацией).
3. Поляризация титаната бария при некоторой температуре составляет 0.25 К/м². Считая решетку примитивной кубической с параметром 4 Å оценить величину дипольного момента, приходящегося на одну ячейку. Могут ли проявлять сегнетоэлектрические свойства соединения с центросимметричной кристаллической структурой? Почему?
4. Сравните электрические и магнитные свойства соединений CaFeO₃, SrFeO₃ и CaMnO₃? Объясните причины различий

Тема 5.3. Низкоразмерные твердые тела.

Содержание темы Особенности низкоразмерных структур. Цепочечные структуры: одномерная проводимость, Пайерлсовское искажение. Двумерные проводники на примерах халькогенидов d-металлов типа MX₂. Низкоразмерный магнетизм в оксидах и фторидах сложных оксидах переходных металлов.

Задания для самостоятельной работы

1. Определите тип взаимодействия d_{xz} и d_{yz} орбиталей для линейной цепочки одинаковых атомов вдоль оси z с межатомным расстоянием a для значений $k=0$ и π/a . Обозначьте тип МО, образующихся в каждом случае. Изобразите схематично дисперсионные кривые $E(k)$ для линии $\Gamma(k=0)$ - $Z(k=\pi/a)$.
2. Рассчитайте константу Маделунга для линейной цепочки ионов (± 1) с межатомным расстоянием a .
3. Хлорид никеля относится к структурному типу CdCl₂ (3R). Дайте обоснованный ответ: какие типы магнитных взаимодействий может реализовываться в этой структуре? Какое из них будет доминирующим?

В. Перечень вопросов к зачету:

Раздел 1. Симметрия и химическая связь в многоатомных молекулах
Основы метода МО-ЛКАО для недвухатомных молекул

Групповые орбитали, многоцентровые взаимодействия, принципы построения энергетических диаграмм МО многоатомных молекул.

Закономерности изменения свойств молекул во 2м и 3м периодах и в 13-17 группах

Типы химических взаимодействий в конденсированном состоянии: межмолекулярные (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия, ионная, ковалентная, металлическая связь.

Энергия кристаллической решетки (уравнение Борна-Ланде, Капустинского, константа Маделунга. Степень ионности связи (по Полингу), правила Полинга.

Раздел 2. Комплексные соединения

Образование комплексов. Подход Льюиса и теория Пирсона «жесткие и мягкие кислоты и основания». Факторы, влияющие на термодинамическую и кинетическую устойчивость комплексов.

Основы метода ТКП, его применение к полю лигандов разной симметрии. Основные понятия ТКП: энергия расщепления, энергия спаривания, энергия стабилизации кристаллическим полем, энергия предпочтения, спектрохимический ряд.

Метод МО для описания π -компоненты химической связи, донорные и акцепторные лиганды.

Карбонилы металлов и родственные соединения. Особенности синтеза и электронного строения. Изоэлектронные и неизоэлектронные аналоги CO. Карбены, алкилиден, сэндвичевые комплексы

Термы атомов. Вывод термина основного состояния, правила Хунда. Расщепление термов в поле лигандов, использование нефелоксестического ряда, спектры d-d переходов и применение диаграмм Танабэ-Сугано.

Раздел 3. Реакционная способность комплексных соединений

Основные механизмы реакций комплексных соединений, факторы, влияющие на предпочтительный выбор механизма. Взаимное влияние лигандов.

Особенности протекания окислительно-восстановительных реакций. Сходство и различие внутрисферных и внешнесферных процессов. Перенос электрона и перенос атома.

Реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. Особенности и условия их протекания, факторы, влияющие на направление реакций.

Раздел 4. Основы химии кластеров

Типы взаимодействия металл-металл в биядерных комплексах. Особенности прямого и косвенного обменов.

Кратная связь металл-металл, основные характеристики δ -компоненты химической связи. Изменение кратности связи за счет изменения заселенности МО δ -симметрии.

Основные типы кластерных соединений, классификация кластеров по типу лигандов. Основные металлоостовы.

Методы вычисления электронности кластерных соединений. Числа КВЭ и КСЭ. Магические числа. Проблема внутреннего атома в кластерах.

Полианионные кластеры непереходных металлов. Особенности кристаллического и электронного строения фаз Цинтля.

Раздел 5. Основы химии твердого тела

Способы описания кристаллических структур. Выбор элементарной ячейки. Решетки Браве. Ячейка Вигнера-Зейтца.

Обратная решетка. Свойства обратной решетки. Алгоритм построения обратной решетки для кубических структур. Использование обратной решетки для описания дифракционной картины и энергетического состояния электронов в кристаллах. Зоны Бриллюэна.

Характеристики зоны, плотность состояний. Дисперсионные кривые и связь их с типом перекрытия орбиталей взаимодействующих атомов.

Особенности зонной структуры металлов, диэлектриков и полупроводников.
Особенности зонной структуры простых металлов, d-металлов и полуметаллов.

Основные типы магнитных взаимодействий. Магнитные свойства металлов, Парамагнетизм Паули. Основные типы магнитных упорядочений. Прямое и косвенное обменные взаимодействия. Магнитные свойства оксидов переходных металлов на примере соединений со структурой каменной соли, рутила и перовскита. Влияние структурного фактора на тип и характер перекрывания орбиталей металла и кислорода.

Диэлектрики. Параэлектрики, пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрики. Особенности кристаллической структуры и доменная структура сегнетоэлектриков.

6.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации по дисциплине (модулю), критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

Соответствуют темам лекций курса (п.5.2)

7. Ресурсное обеспечение:

7.1. Перечень основной и дополнительной литературы

Основная литература:

1. Дж. Хьюи. Неорганическая химия. Ленинград. Химия. 1986
2. А. Драго. Физические методы в химии Москва. Мир. 1981
3. В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. Координационная химия. Москва. Академкнига. 2007
4. Д. Шрайвер, П. Эткинс. Неорганическая химия. Москва. Мир. 2004

7.2. Перечень лицензионного программного обеспечения, в том числе отечественного производства (подлежит обновлению при необходимости)

7.3. Описание материально-технического обеспечения.

аудитория с доской, компьютерный проектор

8. Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП указано в Общей характеристике ОПОП.

9. Разработчик (разработчики) программы.

д.х.н., проф. А.В. Шевельков