

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Щёкина Вера Витальевна
Должность: Ректор
Дата подписания: 31.05.2019 08:09:12
Уникальный программный ключ:
a2232a55157e576551a8999b1190892af53989420420336ffbf573a434e57780




**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Благовещенский государственный педагогический университет»**

**ОСНОВНАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА
Рабочая программа дисциплины**

УТВЕРЖДАЮ

**Декан естественно-географического
факультета ФГБОУ ВО «БГПУ»**

 **И.А. Трофимцова**
«22» мая 2019 г.

**Рабочая программа дисциплины
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ**

**Направление подготовки
04.03.01 ХИМИЯ**

**Профиль
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

**Уровень высшего образования
БАКАЛАВРИАТ**

**Принята на заседании кафедры химии
(протокол № 8 от «15» мая 2019 г.)**

Благовещенск 2019

СОДЕРЖАНИЕ

1 ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	3
2 УЧЕБНО-ТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ	4
3 СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ (РАЗДЕЛОВ)	8
4 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ (УКАЗАНИЯ) ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ	11
5 ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ	12
6 ДИДАКТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ(САМОКОНТРОЛЯ) УСВОЕННОГО МАТЕРИАЛА	26
7 ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ	42
8 ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ ИНВАЛИДАМИ И ЛИЦА- МИ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ	43
9 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ	43
10 МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БАЗА	44
11 ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ	46

1 ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

1.1 Цель дисциплины: сформировать знания о принципиальных основах, практических возможностях и ограничениях важнейших физических методов исследования.

1.2 Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Физические методы исследования в химии» относится к дисциплинам обязательной части блока Б1 (Б1.О.16).

Для освоения дисциплины «Физические методы исследования в химии» обучающиеся используют знания, умения, сформированные в ходе изучения дисциплин «Неорганическая химия», «Физика», «Математика».

1.3 Дисциплина направлена на формирование следующих компетенций: ОПК-1, ПК-1, ПК-2, ПК-5:

- **ОПК-1.** Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений, **индикаторами** достижения которой является:

- ОПК-1.1 Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов.

- ОПК-1.2 Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии.

- ОПК-1.3 Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности.

- **ПК-1.** Владеет системой фундаментальных химических понятий и законов, **индикаторами** достижения которой является:

- ПК-1.1 Понимает основные принципы, законы, методологию изучаемых химических дисциплин, теоретические основы физических и физико-химических методов исследования.

- ПК-1.2 Использует фундаментальные химические понятия в своей профессиональной деятельности.

- ПК-1.3 Интерпретирует полученные результаты, используя базовые понятия химических дисциплин.

- **ПК-2.** Способен выбрать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации, **индикаторами** достижения которой является:

- ПК-2.1 Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР.

- ПК-2.3 Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР.

- **ПК-5.** Способен осуществлять контроль качества сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения под руководством специалистов более высокой квалификации, **индикаторами** достижения которой является:

- ПК-5.1 Выбирает методы и средства контроля качества, сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения на соответствие требуемой нормативной документации.

- ПК-5.2 Выполняет стандартные операции на типовом оборудовании для характеристики сырья, промежуточной и конечной продукции химического производства.

1.4 Перечень планируемых результатов обучения. В результате изучения дисциплины студент должен

- **знать:**

- основные современные методы исследования неорганических веществ;
- методы и способы обработки информации результатов химического эксперимента, результатов наблюдений и измерений;

• основные методы исследования, и математической обработки данных химического эксперимента;

- - принципиальные схемы и основы эксперимента;
- общую характеристику и классификацию методов;
- роль и значение физико-химических методов;

- **уметь:**

• - использовать различные подходы, применяемые для обработки экспериментальных данных;

- решать экспериментальные задачи;
- использовать приемы и методы физико-химических измерений;

• интерпретировать и грамотно оценивать экспериментальные данные, в том числе публикуемые в научной литературе;

- проводить анализ соединений и интерпритировать полученные результаты;
- обрабатывать, анализировать и обобщать результаты наблюдений и измерений;

- **владеть:**

• методами регистрации и компьютерной обработки результатов химического эксперимента;

• навыками работы с лабораторным оборудованием и проводить эксперименты с соблюдением правил техники безопасности;

• основными методиками определения и изучения различных химических систем, законами, лежащими в основе методов анализ;

• способами ориентации в профессиональных источниках информации (журналы, сайты, образовательные порталы).

1.5 Общая трудоемкость дисциплины «Физические методы исследования в химии» составляет 4 зачетных единицы (далее – ЗЕ) (144 часа).

Программа предусматривает изучение материала на лекциях, лабораторных и практических занятиях. Предусмотрена самостоятельная работа студентов по темам и разделам. Проверка знаний осуществляется фронтально, индивидуально.

1.6 Объем дисциплины и виды учебной деятельности

Объем дисциплины и виды учебной деятельности

Вид учебной работы	Всего часов	Семестр 4
Общая трудоемкость	144	144
Аудиторные занятия	66	66
Лекции	32	32
Лабораторные работы	12	12
Практические работы	22	22
Самостоятельная работа	42	42
Вид итогового контроля:	36	36 экзамен

2 УЧЕБНО-ТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ

Учебно-тематический план

	Наименование	Всего часов	Аудиторные занятия	Самостоя-
--	---------------------	--------------------	---------------------------	------------------

№	тем (разделов)		Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	тельная работа
I	Введение в физические методы исследования	6	2		2	2
II	Геометрия молекул	18	6		4	8
	1. Параметры, определяющие геометрию молекул	1	1			
	2. Определение геометрических параметров молекул	1	1			
	Практическая работа «Закономерности изменения основных геометрических параметров молекул»	6			2	4
	3. Элементарные сведения о свойствах симметрии молекул	4	4			
	Практическая работа «Симметрия молекул и кристаллов. Теория групп»	6			2	4
III	Методы определения электрических дипольных моментов	8	2		2	4
	1. Взаимодействие полярной молекулы с электростатическим полем. Уравнение Дебая для линейной молекулы.	1	1			
	2. Первый и второй метод Дебая. Метод молекулярных пучков	1	1			
	Практическая работа «Определение дипольных моментов молекул»	6			2	4
IV	Методы определения геометрии молекул и веществ	12	6		2	4
	1. Метод вращательной спектроскопии	2	2			
	2. Методы колебательной спектроскопии (ИК, КР)	2	2			
	3. Газовая электронография	2	2			

	Практическая работа «Определение геометрии молекул и веществ»	6			2	4
V	Магнетохимические и электрооптические методы исследования	8	3		2	3
	1. Поведение вещества во внешнем магнитном поле	1	1			
	2. Природа явлений диа-, пара-, ферро- и ферромагнетизма	1	1			
	3. Магнитные свойства неорганических соединений и комплексов переходных металлов	1	1			
	Практическая работа «Магнитные свойства молекул»	5			2	3
VI	Резонансные методы	33	6	10	6	11
	1. Метод ЯМР (условие резонанса, химсдвиг, спин-спиновое взаимодействие ядер, техника и методика эксперимента, применение)	2	2			
	Практическая работа «Резонансные методы исследования»	5			2	3
	Лабораторная работа «Интерпретация спектров ЯМР комплексов переходных металлов». «Расшифровка спектров ПМР»	4		2		2
	Лабораторная работа «Расшифровка спектров ПМР»	4		2		2
	2. Метод ЭПР (условие ЭПР, g-фактор, природа СТС, ДСТС, число компонент мультиплета, распределение интенсивности)	2	2			
	Лабораторная работа «Расчет основных параметров спектров ЭПР магнитно-разбавленных комплексов никеля: 1) с аксиальной симметрией 2) с ромбической симметрией»	10		6		4
	3. Мессбауэровская спектроскопия	2	2			
	Практическая работа «Мессбауэровская спектроскопия»	2			2	
VII	Дифракционные методы	7	3	2	2	2
	1. Дифракция рентгеновских лучей	1	1			
	2. Дифракция электронов	1	1			

	3. Дифракция нейтронов	1	1			
	Практическая работа «Общие особенности дифракции»	3			2	1
	Лабораторная работа: «Дифракция. Расшифровка рентгенограмм»	3		2		1
VIII	Спектроскопические методы исследования	6	2		2	2
	Практическая работа «Основные критерии спектроскопических методов исследования»	6	2		2	2
IX	Методы масс-спектрометрии	6	2		2	2
	1. Методы ионизации	1	1			
	2. Схемы масс-спектрометров Идентификация вещества, таблицы массовых чисел, соотношение изотопов	1	1			
	Практическая работа «Масс-спектрометрия»	4			2	2
X	Методы исследования оптически активных веществ	4				4
Экзамен		36				
ИТОГО		108	32	12	22	42

Интерактивное обучение по дисциплине

№	Наименование тем (разделов)	Вид занятия	Форма интерактивного занятия	Кол-во часов
1.	Симметрия молекул и кристаллов. Теория групп	ПР	Работа в малых группах	2
2.	Закономерности изменения основных геометрических параметров молекул	ПР	Работа в малых группах	2
3.	Определение дипольных моментов молекул	ПР	Работа в малых группах	2
4.	Метод ЯМР (условие резонанса, химсдвиг, спин-спиновое взаимодействие ядер, техника и методика эксперимента, применение)	ЛК	Лекция с ошибками	2
5.	Интерпретация спектров ЯМР комплексов переходных металлов. Расшифровка спектров ПМР	ЛР	Работа в малых группах	4
6.	Расчет основных параметров спектров ЭПР магнитно-разбавленных комплексов никеля: 1) с аксиальной сим-	ЛР	Работа в малых группах	6

	метрий 2) с ромбической симметрией			
7.	Дифракция. Расшифровка рентгенограмм	ПР	Работа в малых группах	2
8.	Масс-спектрометрия	ПР	Просмотр и обсуждение видеофильма	2
ИТОГО				22

3 СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ (РАЗДЕЛОВ)

I ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Введение. Общая характеристика и классификация методов. Прямая и обратная задачи. Понятие корректно и некорректно поставленных задач.

Спектроскопические, дифракционные, электрические и магнитные методы. Энергетические характеристики различных методов. Чувствительность и разрешающая способность метода. Характеристическое время метода. Интеграция методов.

II ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

Параметры, определяющие геометрию молекулы

Понятие равновесной геометрической конфигурации молекулы. Параметры, определяющие геометрию молекулы: межъядерные расстояния, валентные углы, углы внутреннего вращения.

Определение геометрических параметров молекул.

Закономерности в равновесных значениях межъядерных расстояний связанных атомов. Зависимость длин связей от ближайшего окружения.

Закономерности в равновесных значениях двугранных углов и углов внутреннего вращения. Понятие конформации молекулы.

Элементарные сведения о свойствах симметрии молекул

Симметрия равновесной геометрической конфигурации молекулы. Элементы симметрии (ось симметрии, плоскость симметрии, зеркально-поворотная плоскость). Операции симметрии. Точечные группы симметрии (системы Шёнфлиса, Германа-Могена). Приводимые и неприводимые представления, характеры представлений. Применение теории групп в химии.

III МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ МОЛЕКУЛ

Взаимодействие полярной молекулы с электростатическим полем. Ориентационная поляризация и ее связь с диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом молекулы; классический и квантово - механический подходы к выводу уравнения Дебая для линейной молекулы или жесткого диполя. Эффект Штарка.

Определение дипольного момента в газах (первый метод Дебая) и растворах (второй метод Дебая). Применение данных для определения симметрии и конформации молекул, энергетика внутреннего вращения и комплексообразования.

Метод молекулярных пучков. Метод электрического резонанса. Определение дипольных моментов и структуры молекул труднолетучих соединений и нестабильных молекул.

IV МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ И ВЕЩЕСТВ

Метод вращательной спектроскопии

Схема радиоспектрометра. Условия получения микроволнового спектра полярных молекул. Область частот. Типы спектров. Правила отбора. Использование Фурье-спектрометров для исследования ван-дер-ваальсовых молекул и малостабильных молекул. Возможности обнаружения молекул в межзвездной среде.

Определение дипольного момента молекул из микроволновых спектров.

Определение геометрических параметров молекул из микроволновых спектров. Метод изотопического замещения.

Методы колебательной спектроскопии (ИК, КР-спектроскопия)

Стоксовы и антистоксовы линии КР. Ламповое и лазерное возбуждение спектров КР. Определение геометрических параметров неполярных молекул. Техника и методики ИК-спектроскопии и спектроскопии КР. Аппаратура ИК-спектроскопии, прозрачные материалы, приготовление образцов. Аппаратура спектроскопии КР, преимущества лазерных источников возбуждения.

Газовая электронография

Схема эксперимента. Условия получения электронограмм. Совместное использование газовой электронографии и микроволновой спектроскопии.

V МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поведение вещества во внешнем постоянном магнитном поле. Магнитная индукция, магнитная проницаемость и магнитная восприимчивость вещества.

Природа явлений диа-, пара-, ферро- и ферримагнетизма. Диамагнетизм вещества и аддитивная схема Паскаля. Примеры структурного анализа в органической химии с помощью магнетохимического метода.

Природа парамагнетизма. Квантово - механический подход к описанию парамагнитного поведения системы с $s = 0$. Законы Кюри и Кюри-Вейса. Микроскопическая природа магнетизма. Магнитный момент парамагнитных систем с $s > 0$.

Орбитальный магнитный момент и спин-орбитальное взаимодействие.

Магнитные свойства неорганических соединений и комплексов переходных металлов.

Особенности магнитных свойств полиядерных комплексов.

VI РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ

Метод ЯМР

Физические основы явления ядерного магнитного резонанса. Снятие вырождения спиновых состояний в постоянном магнитном поле. Условие ядерного магнитного резонанса. Заселенность уровней энергии, насыщение, релаксационные процессы и ширина сигнала. Электрический квадрупольный момент ядер. Взаимодействие «квадрупольного ядра» с неоднородным электрическим полем.

Химический сдвиг и спин-спиновое расщепление в спектрах ЯМР. Константа экранирования ядра. Относительный химический сдвиг, его определение и использование в химии. Спин-спиновое взаимодействие ядер, его природа, число компонент мультиплетов, распределение интенсивности, правило сумм.

Применение спектров ЯМР в химии. Техника и методика эксперимента. Структурный анализ. Химическая поляризация ядер. Блок-схема спектрометра ЯМР, типы спектрометров. Характер образцов.

Метод ЭПР

Принципы спектроскопии электронного парамагнитного (спинового) резонанса. Условие ЭПР.

g -Фактор и его значение. Сверхтонкое расщепление сигнала ЭПР при взаимодействии с одним и несколькими ядрами. Число компонент мультиплета, распределение интенсивности. Константа СТС, ДСТС. Тонкое расщепление. Ширина линий. Приложение метода ЭПР в химии. Изучение механизмов химических реакций. Химическая поляризация электронов. Определение свободных радикалов и других парамагнитных центров. Блок-схема спектрометра ЭПР, особенности эксперимента, достоинства и ограничения метода.

Мессбауэровская спектроскопия

γ -Резонансная ядерная флуоресценция, эффект Мессбауэра. Энергия испускаемых и поглощаемых γ -квантов. Допплеровское уширение и энергия отдачи. Процедура получения γ -резонансных спектров. Химический (изомерный) сдвиг, влияние химического окру-

жения. Квадрупольные и магнитные взаимодействия. Возможности применения γ -резонансной спектроскопии в химии и ограничения.

VII ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Общие особенности дифракции. Условие Вульфа-Брэгга. Дифракция рентгеновских лучей. Рентгеновская кристаллография. Рентгеноструктурный анализ (Метод Лауэ, порошка, вращения, качания, четырехкружный дифрактометр) Возможности и ограничения методов. Дифракция нейтронов. Достоинства и недостатки метода. Дифракция электронов. Электронографический метод. Интерпретация дифракционной картины. Атомные амплитуды рассеяния для различных микрочастиц

VIII СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Дифракция рентгеновских лучей.

Дифракция электронов.

Дифракция нейтронов.

Основные критерии объединения разнообразных физических методов анализа в единый класс спектроскопических методов. Главный критерий отнесения физического метода анализа к спектроскопическому - взаимодействие электромагнитного излучения с веществом, приводящее к различным энергетическим переходам, регистрируемым экспериментально.

Природа электромагнитного излучения, различные типы его взаимодействия с веществом (периодические изменения электрических и магнитных дипольных моментов). Основные характеристики излучения (частота, длина волны, волновое число). Электронные, колебательные, вращательные, спиновые и ядерные переходы как результат различных типов внутриатомных или внутримолекулярных взаимодействий, определяющих соответствующую спектральную область. Спектры испускания, поглощения и рассеяния атомов, ионов и молекул.

IX МЕТОДЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Методы ионизации: электронный удар, фотоионизация, электростатическое неоднородное поле, химическая ионизация. Комбинированные методы. Диссоциативная ионизация. Типы ионов в масс-спектрометрах.

Схемы масс-спектрометров

Идентификация вещества, таблицы массовых чисел, соотношение изотопов

Принципиальная схема масс-спектрометра Демпстера. Разрешающая сила масс-спектрометра. Ионный источник. Времяпролетный масс-спектрометр. Квадрупольный масс-спектрометр. Спектрометр ион-циклотронного резонанса. Применение масс-спектрометрии. Идентификация вещества. Таблицы массовых чисел. Соотношение изотопов.

X МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Дисперсия оптического вращения. Схема эксперимента. Применения к изучению конфигурации и конформации оптически активных веществ. Правило октантов. Оптический круговой дихроизм. Схема измерений кругового дихроизма. Область применения в стереохимии и электронном строении оптически активных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)
2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

4 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ (УКАЗАНИЯ) ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Рабочая программа дисциплины предназначена для самостоятельной работы студентов, но может быть использована и при проведении практических и лабораторных работ.

Рабочая программа дисциплины составлена в соответствии с учебным планом специальности и государственным стандартом.

Учебно-методические материалы по подготовке практических занятий содержат планы проведения занятий с указанием рассматриваемых вопросов, описание лабораторных работ.

При подготовке к занятиям студенту необходимо изучить рекомендуемую литературу, в разделе «Дидактические материалы...» ответить на контрольные вопросы. Одни из них требуют простого воспроизведения изученного материала, другие – творческого подхода к решению вопросов и задач. Для выполнения заданий необходимо изучить рекомендуемую литературу по данной теме. Систематическое выполнение заданий формирует навыки решения расчетных задач, умение работать с учебной и справочной литературой.

При подготовке к лабораторным работам студент должен повторить теоретические вопросы данной темы, составить в тетради описание работы, дополнить расчетами, выводами.

В рабочей программе содержатся также варианты контрольной работы, которая позволит проверить уровень усвоения изученного материала.

Изучение курса завершается экзаменом, вопросы к которому приведены в рабочей программе.

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов по дисциплине

№	Наименование раздела (темы)	Формы/виды самостоятельной работы	Количество часов, в соответствии с учебно-тематическим планом
1.	Введение в физические методы исследования	Изучение литературы Конспектирование изученных источников	2
2.	Геометрия молекул	Изучение литературы Конспектирование изученных источников	8
3.	Методы определения электрических дипольных моментов	Изучение литературы Решение расчетных задач	4
4.	Методы определения геометрии молекул и веществ	Изучение литературы Конспектирование изученных источников	4
5.	Магнетохимические и электрооптические методы исследования	Изучение литературы Конспектирование изученных источников	3
6.	Резонансные методы	Изучение литературы Оформление лабораторной работы Подготовка отчета по лабораторной работе Решение расчетных задач	11

7.	Дифракционные методы	Изучение литературы Конспектирование изученных источников	2
8.	Спектроскопические методы исследования	Изучение литературы Конспектирование изученных источников	2
9.	Методы масс-спектрометрии	Изучение литературы Конспектирование изученных источников	2
10.	Методы исследования оптически активных веществ	Изучение литературы Конспектирование изученных источников	4
	ИТОГО		42

5 ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Практическая работа 1

Тема: «Введение в физические методы исследования»

Вопросы к занятию

1. Общая характеристика и классификация методов.
2. Прямая и обратная задачи. Понятие корректно и некорректно поставленных задач.
3. Спектроскопические, дифракционные, электрические и магнитные методы.
4. Энергетические характеристики различных методов.
5. Чувствительность и разрешающая способность метода.
6. Характеристическое время метода.
7. Интеграция методов.

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Практическая работа 2

Тема: «Закономерности изменения основных геометрических параметров молекул»

Вопросы к занятию

1. Понятие равновесной геометрической конфигурации молекулы.
2. Параметры, определяющие геометрию молекулы:
 - а) межъядерные расстояния;
 - б) валентные углы;
 - в) углы внутреннего вращения.
3. Закономерности в равновесных значениях межъядерных расстояний связанных атомов.
4. Зависимость длин связей от ближайшего окружения.
5. Закономерности в равновесных значениях двугранных углов и углов внутреннего вращения.
6. Понятие конформации молекулы.

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Практическая работа 3

Тема: «Симметрия молекул и кристаллов. Теория групп»

Вопросы к занятию

1. Симметрия равновесной геометрической конфигурации молекулы.
2. Элементы симметрии:
 - а) ось симметрии;
 - б) плоскость симметрии;
 - в) зеркально-поворотная плоскость.
3. Операции симметрии.
4. Теория групп. Точечные группы симметрии (системы Шёнфлиса, Германа-Могена).
5. Приводимые и неприводимые представления, характеры представлений.
6. Применение теории групп в химии.

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Практическая работа 4

Тема: «Определение дипольных моментов молекул»

Вопросы к занятию

1. Понятие дипольного момента.
2. Ориентационная поляризация и ее связь с диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом молекул.
3. Уравнения Дебая для линейной молекулы или жесткого диполя (классический и квантово-механический).
4. Эффект Штарка.
5. Определение дипольного момента
 - а) в газах (первый метод Дебая);
 - б) в растворах (второй метод Дебая).
6. Метод молекулярных пучков.
7. Метод электрического резонанса.

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Практическая работа 5

Тема: «Определение геометрии молекул и веществ»

Вопросы к занятию

1. Метод вращательной спектроскопии (схема радиоспектрометра, условия получения спектров, правила отбора).
2. Определение дипольного момента молекул из микроволновых спектров.
3. Определение геометрических параметров молекул из микроволновых спек-

тров.

4. Метод изотопического замещения.
5. Методы колебательной спектроскопии (ИК, КР-спектроскопия).
6. Газовая электронография (схема эксперимента, условия получения электронограмм).

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Практическая работа 6

Тема: «Магнитные свойства молекул»

Вопросы к занятию

1. Магнитная индукция.
2. Магнитная проницаемость.
3. Магнитная восприимчивость вещества.
4. Диа-, пара-, ферро- и ферримагнетизм.
5. Магнитные свойства неорганических соединений и комплексов переходных металлов.
6. Особенности магнитных свойств полиядерных комплексов.
7. Методы измерения магнитной восприимчивости.

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Практическая работа 7, 8

Тема: «Резонансные методы исследования»

Вопросы к занятию

Метод ЯМР

1. Сущность метода ЯМР.
2. Условие ядерного магнитного резонанса.
3. Заселенность уровней энергии, насыщение, релаксационные процессы и ширина сигнала.
4. Электрический квадрупольный момент ядер.
5. Химический, относительный химический сдвиг, определение и использование в химии.
6. Спин-спиновое взаимодействие ядер.

Особенности ЭПР спектроскопии

1. Принципы спектроскопии электронного парамагнитного (спинового) резонанса.
2. g-фактор и его значение.
3. Константа СТС, ДСТС. Тонкое расщепление.
4. Блок-схема спектрометра ЭПР, особенности эксперимента, достоинства и ограничения метода.

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Практическая работа 9

Тема: «Общие особенности дифракции»

1. Общие особенности дифракции. Условие Вульфа-Брэгга.
2. Дифракция рентгеновских лучей.
3. Рентгеноструктурный анализ (методы Лауэ, порошка, вращения, качания; метод Вайссенберга, четырехкружный дифрактометр).
4. Дифракция нейтронов. Достоинства и недостатки метода.
5. Дифракция электронов.
6. Электронографический метод.
7. Атомные амплитуды рассеяния для различных микрочастиц.

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Практическая работа 10

«Основные критерии спектроскопических методов исследования»

1. Основные критерии объединения разнообразных физических методов анализа в единый класс спектроскопических методов.

2. Природа электромагнитного излучения, различные типы его взаимодействия с веществом (периодические изменения электрических и магнитных дипольных моментов).

3. Основные характеристики излучения (частота, длина волны, волновое число).

4. Электронные, колебательные, вращательные, спиновые и ядерные переходы как результат различных типов внутриатомных или внутримолекулярных взаимодействий, определяющих соответствующую спектральную область.

5. Спектры испускания, поглощения и рассеяния атомов, ионов и молекул.

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Практическая работа 11

Тема: «Масс-спектрометрия»

1. Методы ионизации:

а) электронный удар;

б) фотоионизация;

в) электростатическое неоднородное поле;

г) химическая ионизация.

2. Принципиальная схема масс-спектрометра Демпстера.

3. Времяпролетный масс-спектрометр.

4. Квадрупольный масс-спектрометр.
5. Спектрометр ион-циклотронного резонанса.
6. Таблицы массовых чисел. Соотношение изотопов.

1. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

2. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

Лабораторная работа 1 (2 часа)

Интерпретация спектров ЯМР комплексов переходных металлов

Цель работы: изучить экспериментальных спектров ЯМР ^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{15}N , научиться соотносить сигналы в спектре, их относительные интенсивности и мультиплетности с предлагаемой структурной моделью молекулы.

Описание работы. Данные спектроскопии ЯМР позволяют одновременно получать информацию как о статических, так и о динамических характеристиках молекул в широком временном интервале.

Прежде чем начать анализ спектра ЯМР, представляющего собой набор сигналов в координатах химический сдвиг – интенсивность сигнала, необходимо решить вопрос: все ли сигналы в спектре относятся к исследуемому соединению. Наличие сигналов примесей может существенно затруднить анализ спектра и исказить конечные выводы о структуре и динамических характеристиках изучаемого соединения. Как правило, такими примесями являются растворители и/или какие-то соединения, используемые на стадиях синтеза и очистки. Сигналы практически всех применяемых в спектроскопии ЯМР растворителей можно найти в литературе (см. Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков «Физические методы исследо-

^1H	CH_3COOH	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$	C_6H_6	CHCl_3	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$	H_2COOH_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	TMC
^{11}B	$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$	BCl_3	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	BF_3	BI_3	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	NaBH_4		
^{13}C	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	KCN	HCOOH	C_6H_6	CCl_4	CHCl_3	CH_2Cl_2	CH_2I_2	CH_2I_2	
^{14}N	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{O}-\text{NO}$	NaNO_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$	NH_4NO_3	KCN	CH_3CN	NH_4NO_3	N_2H_4	NH_4NO_3	NH_3
^{17}O	NaNO_2	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	SO_2	NaNO_3	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	CH_3COOH				H_2O
^{19}F	$\text{F}_2(\text{газ})$			CF_3	CFCl_3	PF_3	CF_4	CF_3COOH	KF	HF
^{31}P	PBr_3	PCl_3	PI_3	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$	PF_3	H_3PO_2	H_3PO_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$	H_2PCH_3
	200	100	0	-100	-200	-300	-400	м.д.		

вания в химии», стр. 432-435). На схеме показаны диапазоны наблюдаемых химических сдвигов для некоторых ядер в различных химических соединениях:

Далее необходимо установить, участвуют ли молекулы исследуемых соединений в динамических процессах, которые могут изменить вид спектра и привести к неверным заключениям о структуре соединения. Наличие в спектре линий с необычно большой полушириной (по сравнению с другими линиями или по сравнению со спектрами хорошо исследованных веществ) является одним из свидетельств стереохимической нежесткости молекулы или протекания изомеризационных процессов. В этом случае следует зарегистрировать ряд спектров при последовательном понижении температуры образца вплоть

Химическим сдвигом (d) называют смещение сигнала спектра на шкале в зависимости от химического окружения протона. Электроноакцепторные атомы и группы атомов вблизи поглощающего протона (через одну-две химические связи) сдвигают поглощение в область слабого поля (большие значения d). В качестве эталона, относительно которого измеряют химические сдвиги, используют тетраметилсилан ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMC)). Сигналы ПМР исследуемого вещества в спектре проявляются слева от сигнала TMC.

Значения химических сдвигов выражают в специальных единицах – миллионных долях (м. д.). На шкале химических сдвигов, или d -шкале, место положения сигнала TMC принимают за 0 м. д. и обозначают его в правой части шкалы, что показано на рис. 1. Относительно большим значениям величины d соответствует область слабого магнитного поля, и наоборот, малым значениям этой величины – область сильного магнитного поля.

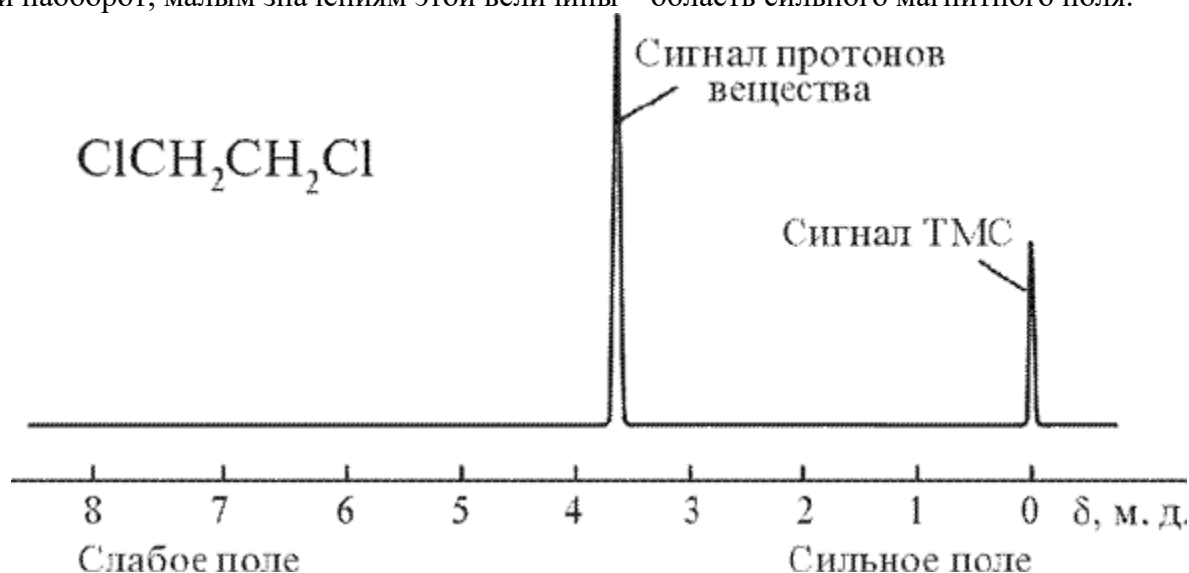


Рис. 1. Спектр ПМР 1,2-дихлорэтана

Площадь пика сигнала (очерченная самописцем) – интенсивность сигнала – показывает относительное содержание протонов каждого вида в молекуле.

Расщепление сигнала на несколько пиков свидетельствует о взаимодействии рассматриваемого протона с другими неэквивалентными протонами (с разным окружением) или некоторыми другими ядрами с нечетными массовыми числами (^{19}F , ^{31}P и др.).

Существуют справочные таблицы, в которых указан диапазон химических сдвигов протонов разных видов. По ним можно определить, в какой области спектра дает сигнал тот или иной протон (табл.).

Вид протона	Химический сдвиг, м. д.	Вид протона	Химический сдвиг, м. д.
$\text{H}-\text{C}-\text{R}$	0,9–1,8	$\text{H}-\text{C}-\text{NR}$	2,2–2,9
$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	1,6–2,6	$\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$	3,1–4,1
$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ O	2,1–2,5	$\text{H}-\text{C}-\text{Br}$	2,7–4,1
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$	2,5	$\text{H}-\text{C}-\text{O}$	3,3–3,7
$\text{H}-\text{C}-\text{Ar}$	2,3–2,8	$\text{H}-\text{NR}$	1–3*
$\text{H}-\text{C}=\text{C}-$	4,5–6,5	$\text{H}-\text{OR}$	0,5–5*
$\text{H}-\text{Ar}$	6,5–8,5	$\text{H}-\text{OAr}$	6–8*
$\text{H}-\text{C}-\text{O}$ O	9–10	$\text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$ O	10–13*

*Химические сдвиги протонов, соединенных с азотом и кислородом, зависят от температуры и концентрации раствора.

Часто в спектрах ПМР сигнал от эквивалентных протонов проявляется не отдельным пиком (синглет), а их набором. Сигнал может расщепляться на два (дублет), три (триплет), четыре (квартет) и большее число пиков. Подобное расщепление сигналов обусловлено взаимодействием неэквивалентных ядер водорода (протонов). Это спин-спиновое взаимодействие, которое осуществляется через электроны химических связей, соединяющих ядра атомов.

Число пиков, на которые расщепляется сигнал от эквивалентных протонов, называют мультиплетностью. В простых случаях пользуются правилом: мультиплетность сигнала от эквивалентных протонов равна $n + 1$, где n – число протонов, находящихся при соседних атомах углерода. Такие протоны вида $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$, разделенные тремя связями, называют вицинальными протонами. По мультиплетности сигнала можно судить о числе протонов, вицинальных по отношению к протонам, ответственным за конкретный сигнал.

Пример 1. 1,1,2-Трихлорэтан $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ содержит два типа протонов – метиленовые (в группе $-\text{CH}_2\text{Cl}$) и метиновый (в группе $-\text{CHCl}_2$), которые характеризуются в спектре двумя сигналами: $d(\text{CH}_2\text{Cl}) = 3,5$ м. д. и $d(\text{CHCl}_2) = 5,5$ м. д., как показано на рис. 2. Сигнал от $-\text{CH}_2\text{Cl}$ имеет два пика (дублет), сигнал от $-\text{CHCl}_2$ – три пика (триплет). Воспользуемся правилом: мультиплетность сигнала равна $n + 1$, где n – число вицинальных протонов.

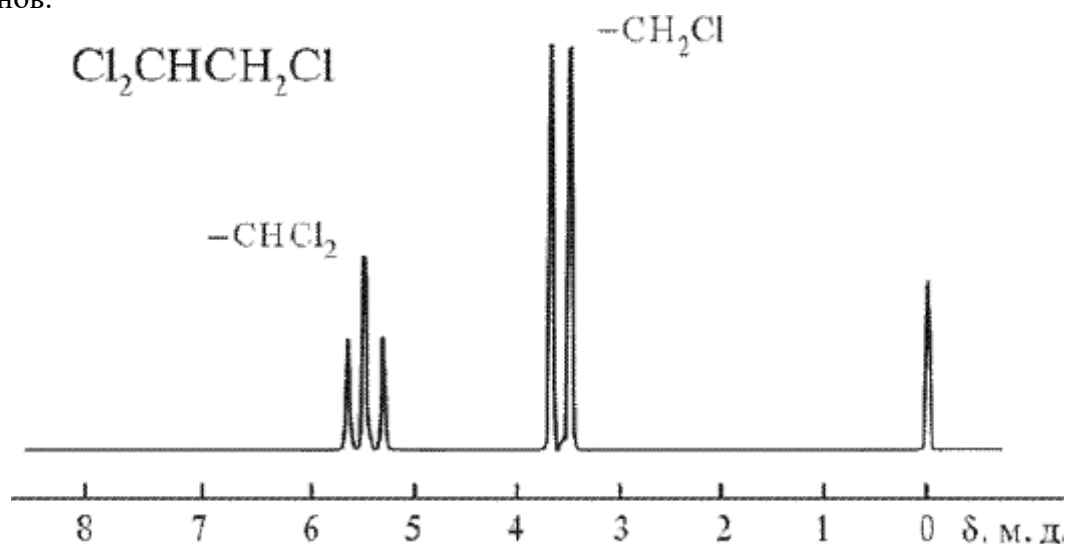


Рис. 2. Спектр ПМР 1,1,2-трихлорэтана

Пример 2. На рис. 3 приведен спектр ПМР 1,1-дихлорэтана. Метиленовые протоны в спектре характеризуются дублетом с центром при $d=2,0$ м. д., метиновый протон дает квартет с центром при $d=5,9$ м. д.

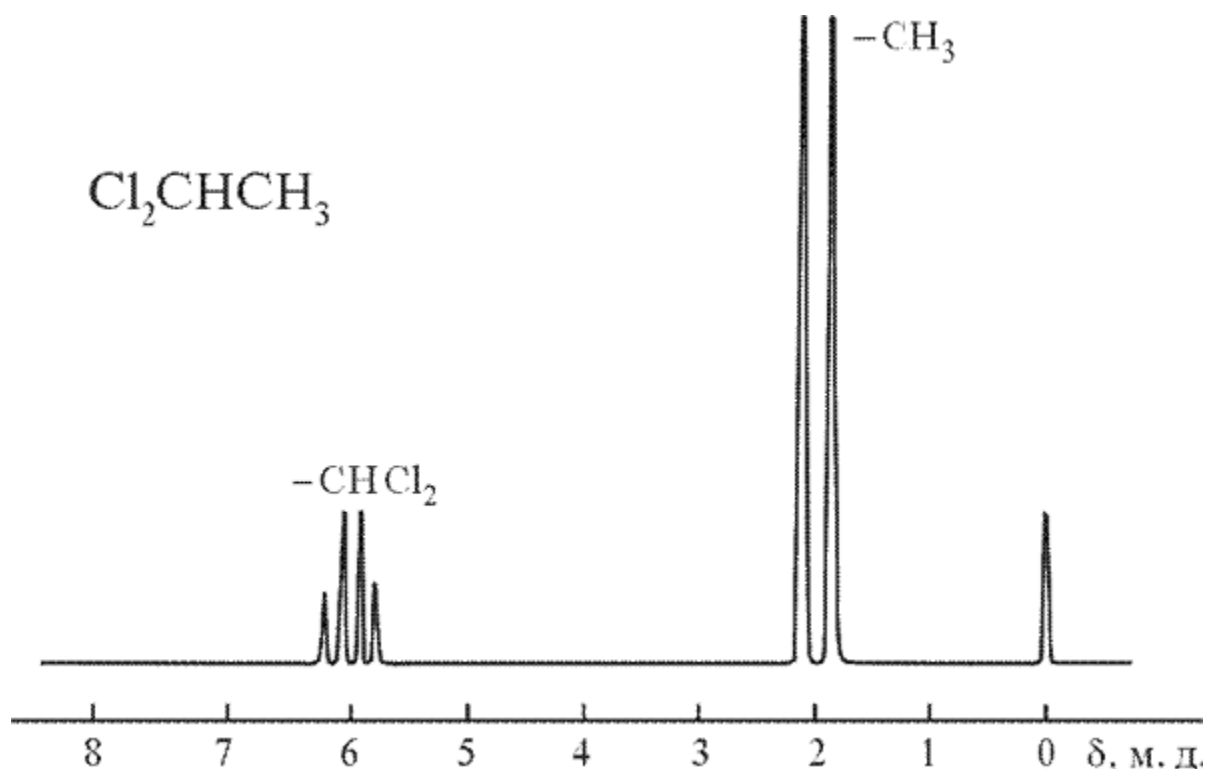


Рис. 3. Спектр ПМР 1,1-дихлорэтана

Важной особенностью спин-спинового взаимодействия является то, что протоны с одинаковым химическим сдвигом (эквивалентные протоны) не расщепляют сигналы друг от друга, что подтверждается следующими примерами.

Пример 3. В 1,2-дихлорэтane $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ все протоны эквивалентны, в спектре будет один сигнал в виде синглета. Значение химического сдвига $d(\text{CH}_2\text{Cl})=3,69$ м. д. (см. рис. 1).

Пример 4. Вещество 2,3-диметилбутан $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ состоит из двух изопропильных групп. Сигналы эквивалентных протонов четырех CH_3 -групп расщепляются протонами метиновых групп в дублет. В свою очередь сигнал метинового протона расщепляется шестью вицинальными протонами метильных групп в гептет (рис. 4).

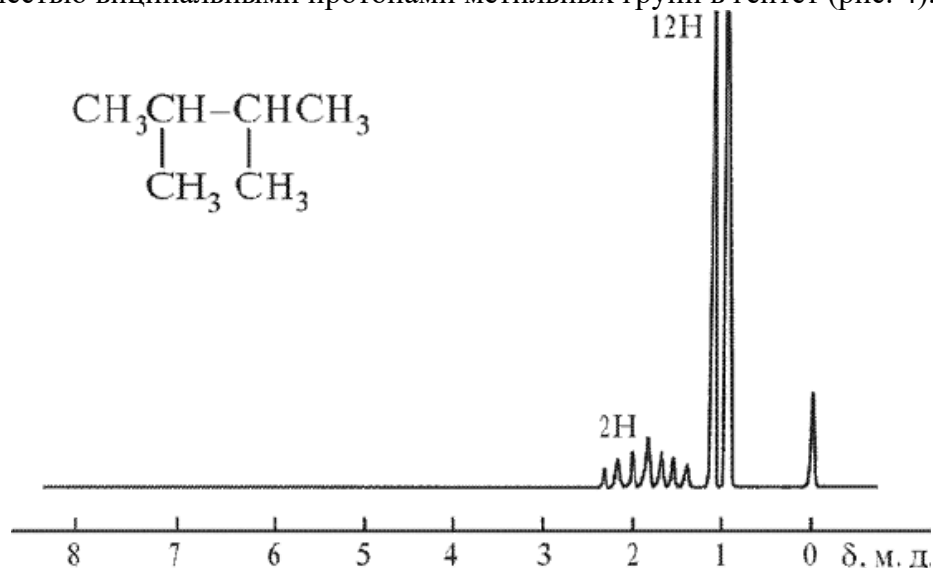


Рис. 4. Спектр ПМР 2,3-диметилбутана

С помощью спектров ПМР можно различать изомеры веществ (имеющих одинаковую молекулярную формулу). Например, спектры изомеров 1,1-дихлорэтана (см. рис. 3) и 1,2-дихлорэтана (см. рис. 1) совершенно различны.

Пример 5. Спектр вещества состава $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, принадлежащий 1,1,2-трихлорэтану (см. рис. 2), содержит два сигнала: $d(\text{CH}_2\text{Cl})=3,5$ м. д. (дублет) и $d(\text{CHCl}_2)=5,5$ м. д. (три-

плет). Спектр изомерного ему 1,1,1-трихлорэтана содержит один синглет от эквивалентных протонов метильной группы $d(\text{CH}_3)=2,7$ м. д.

Итак, спектры ПМР предоставляют весьма наглядные и информативные сведения о составе и строении вещества. Они универсальны – применимы ко всем классам органических соединений. Научиться разбираться в спектрах не так уж сложно, а их разгадывание увлекательней раскладывания пасьянса. Вот типичные задачи с использованием спектроскопии ПМР.

* * *

- Задача 1. Идентифицируйте следующие спирты по их спектрам ПМР:
а) соединение А – $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ (рис. 5) и соединение Б – $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}$ (рис. 6).

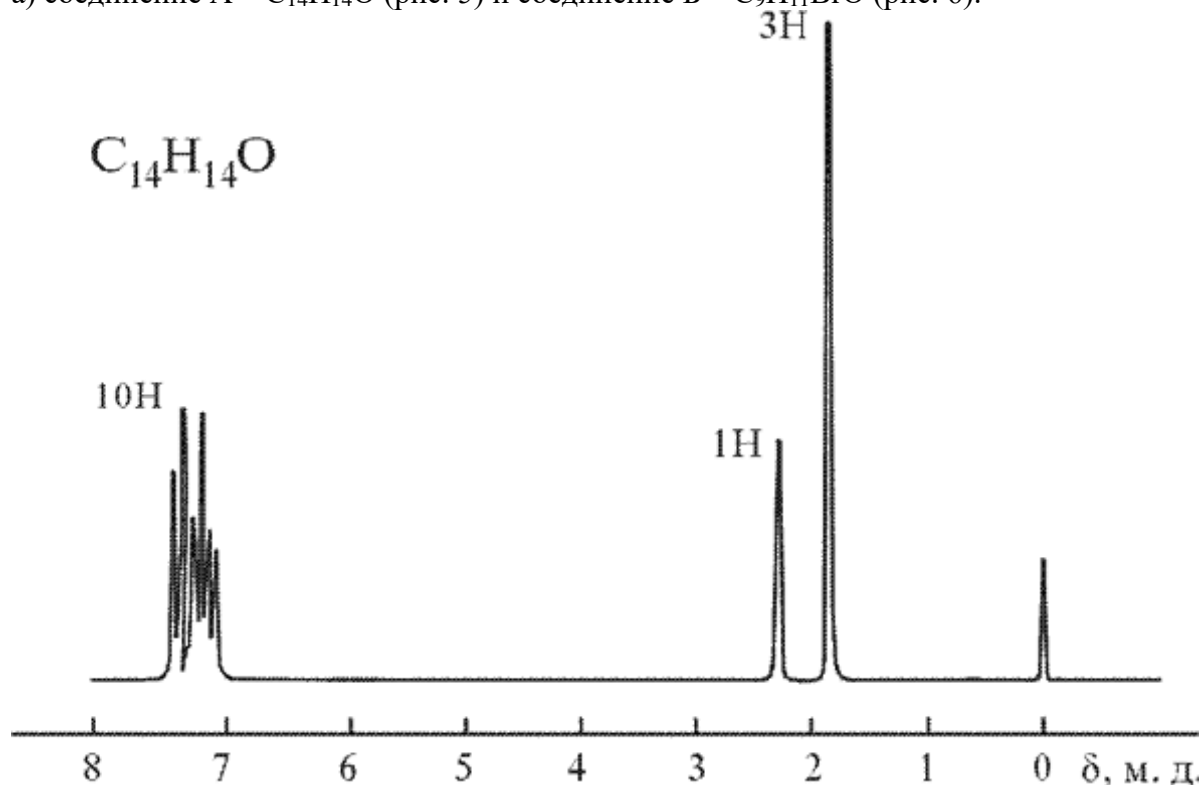


Рис. 5. Спектр ПМР соединения А ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$)

Решение

а) Ключ к решению дает сигнал с химическим сдвигом ароматических протонов $d = 7,2-7,4$ м. д. интенсивностью, отвечающей 10 Н (см. рис. 5). За этот сигнал в спектре ответственны две фенильные группы C_6H_5 , содержащиеся в одной молекуле вещества А. Синглет при $d=2,27$ м. д. обусловлен протоном гидроксильной группы, причем другими заместителями при спиртовом углероде служат группы C_6H_5 (две) и CH_3 (сигнал с центром при $d=1,89$ м. д., синглет, 3 Н). Искомое вещество А – 1,1-дифенилэтанол-1 ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCH}_3\text{OH}$

б) Вещество Б содержит дизамещенное бензольное кольцо, о чем свидетельствует сигнал $d = 6,90-7,45$ м. д. (квартет, 4 Н).

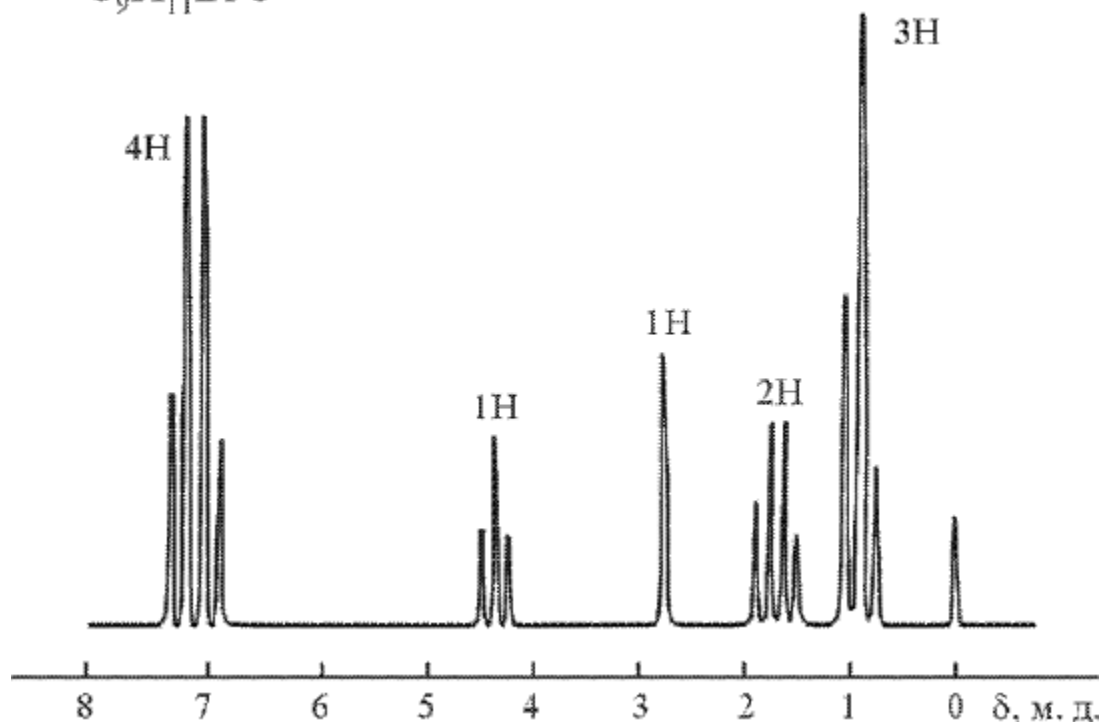
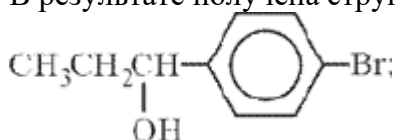


Рис. 6. Спектр ПМР соединения Б ($C_9H_{11}BrO$)

Химические сдвиги $d=0,82$ м. д. (триплет, 3 Н) и $d=1,60$ м. д. (квартет, 2 Н), интенсивность этих сигналов определяют этильную группу CH_3CH_2 . Сигнал при $d=2,75$ м. д. (синглет, 1 Н) соответствует гидроксильному протону OH ; сигнал при $d=4,40$ м. д. (триплет, 1 Н) принадлежит метиновому протону, соседствующему с метиленовой группой ($CHCH_2$). Причем появление сигнала в слабом поле свидетельствует о связи CH с гидроксильной группой.

Остается определить положение атома брома в бензольном кольце. Известно, что сигнал в виде симметричного квартета (4 Н) характерен для *p*-замещенного бензольного кольца.

В результате получена структурная формула



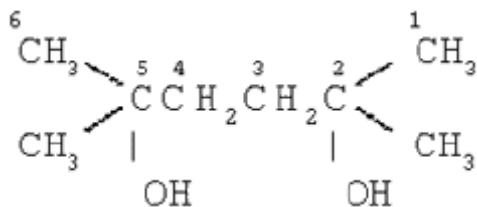
искомое вещество называется 1-(4'-бромфенил)пропанол-1.

• Задача 2. Диол $C_8H_{18}O_2$ не реагирует с периодной кислотой, его спектр ПМР содержит три синглета при (м. д.) $d=1,2$ (12 Н), $d=1,6$ (4 Н) и $d=2,0$ (2 Н). Какое строение имеет диол?

Решение

Если диол не реагирует с периодной кислотой, значит, атомы углерода, несущие гидроксильные группы, разделены хотя бы одной метиленовой группой. Проявление всех сигналов в виде синглетов говорит о том, что в углеродной цепи протонсодержащие атомы углерода чередуются с апротонными углеродами.

Сигнал при $d=1,2$ (12 Н) происходит от протонов четырех эквивалентных краевых CH_3 -групп; сигнал при $d=2,0$ (2 Н) – от двух гидроксильных протонов диола; сигнал при $d=1,6$ (4 Н) – от двух эквивалентных метиленовых групп (при этом отсутствует расщепление сигнала на соседних протонах!). Заданное вещество имеет строение



и называется 2,5-диметилгександиол-2,5.

Лабораторная работа 3-5 (6 часов)

Расчет основных параметров спектров ЭПР магнитно-разбавленных комплексов никеля: 1) с аксиальной симметрией 2) с ромбической симметрией

Цель работы: рассчитать основные параметры экспериментальных спектров ЭПР, определить тип симметрии исследуемого образца.

Теоретическая часть. Характер спектров ЭПР во многом определяется состоянием, в котором находится изучаемый образец. При исследовании соединений в растворах, в результате быстрых молекулярных движений (вращательная диффузия с частотой больше, чем частота ЭПР), различия в магнитных свойствах по осям x , y , z усредняются. Такие спектры называются *изотропными* (также как и параметры ЭПР). Изотропные параметры – это усредненные по всем направлениям параметры парамагнитного молекулярного образования.

В статических условиях, если исследуемое вещество в кристаллическом состоянии, такое усреднение невозможно и поэтому спектр будет представлен более сложной спектральной картиной. Спектры такого рода называются *анизотропными*.

Рассмотрим мономерный плоскоквадратный комплекс меди. Неспаренный электрон атома меди находится на $d_{x^2-y^2}$ -атомной орбитали. Очевидно, что при одинаковом лигандном окружении, магнитные свойства по осям x , y будут одинаковыми, а по оси z будут отличаться. В этом случае, парамагнитная частица будет обнаруживать спектр, отвечающий *аксиальной симметрии*. Такой спектр будет характеризоваться двумя g -факторами перпендикулярной и параллельной ориентаций (g_{\perp} , g_{\parallel}) и аналогичными константами СТС (A_{\perp} , A_{\parallel}).

В случае тригонально-бипирамидальных комплексов свойства по всем трем направлениям будут отличаться, что отвечает *ромбической симметрии*. В спектре можно выделить три константы СТС (A_x , A_y , A_z), которым соответствуют три g -фактора (g_x , g_y , g_z).

Порядок выполнения работы

Алгоритм расчета основных параметров спектров ЭПР

1. Измеряют длину спектра (d в мм).

Например, $d = 233.8$ мм.

2. Отмечают ширину спектра в Гс (значение приведено под спектром).

Например, $G = 600$ Гс.

3. Вычисляют масштаб M .

$M = 600/233.8 = 2.566$ Гс/мм.

4. Вычисляют константы СТС.

а) определяют положение компонент по каждой ориентации, используя правило, что расстояние от первой до второй компоненты, а от второй и до третьей и т.д. практически одинаково. Сигналы x -направления отмечают по максимумам, y - по серединам, z -по минимумам. Далее измеряют расстояние от первой до последней компоненты для каждой ориентации (r_x , r_y , r_z в мм).

б) Константы СТС рассчитывают по формуле:

$$A_{\text{СТС}} = \frac{r \cdot M}{n - 1},$$

где n – количество компонент СТС.

Например, $A_x = \frac{175 \cdot 2.566}{3} = 149.68 \text{ (Гц)}$.

1. Вычисляют g -факторов.

Так как для ДФПГ значение g -фактора известно (2.0036), то зная положение сигнала ДФПГ можно найти напряженность в этой точке. А все значения напряженности по трем направлениям будут смещены на некоторую величину относительно этого значения.

а) Отмечают середину между первой и второй компонентами каждой ориентации.

б) На экспериментальном спектре отмечают точку ДФПГ.

в) Измеряют расстояние (R в мм) от середины между компонентами до линии ДФПГ.

г) Рассчитывают значение напряженности в точке ДФПГ, исходя из условия резонанса $h\nu = g\beta H$.

Например, $H_{ДФПГ} = \frac{h\nu}{g\beta} = \frac{0.7144843 \cdot 9524.5}{2.0036} = 3396.44 \text{ (Гц)}$,

Величина $\frac{h}{\beta} = \text{const} = 0.7144843$, частоту ν определяют по частотомеру.

д) Находят напряженность поля для каждой ориентации по известной напряженности в точке ДФПГ.

Например, $H_x = H_{ДФПГ} - R_x \cdot M = 3396.44 - 52 \cdot 2.566 = 3263.01 \text{ (Гц)}$.

е) Вычисляют значения g -факторов:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H}$$

Например, $g_x = \frac{0.7144843 \cdot 9524.5}{3263.01} = 2.086$.

5. Если в системе наблюдается спин-спиновое взаимодействие, то необходимо рассчитывать константу ДСТС. Для этого измеряют расстояние (l в мм) между крайними пиками триплета (для расчета больше подходит последняя компонента).

Формула расчета: $a^{ДСТС} = \frac{l \cdot M}{2}$.

Например, $a_x = \frac{22 \cdot 2.566}{2} = 9.5 \text{ (Гц)}$.

Сравнивают полученные данные и делают вывод о симметрии.

Если $g_x = g_y \neq g_z$ ($g \neq g_{II}$) - аксиальная симметрия.

Если $g_x \neq g_y \neq g_z$ - ромбическая симметрия.

Значения констант СТС соотносятся аналогичным образом.

Форма отчета: экспериментальные спектры ЭПР, расчеты параметров, заключение о симметрии исследуемого образца.

Лабораторная работа 6 (2 часа)

Дифракция. Расшифровка рентгенограмм

Цель работы: изучить основные этапы расшифровки рентгенограмм.

В процессе расшифровки рентгенограмм можно выделить шесть основных этапов:

- 1) первичная обработка рентгенограммы;
- 2) идентификация вещества;
- 3) определение сингонии кристалла и индицирование рентгенограммы;
- 4) расчет и уточнение параметров элементарной ячейки;
- 5) проверка правильности расчетов;
- 6) определение типа решетки Бравэ.

В общем случае метод позволяет определить сингонию кристаллической решетки соединения и параметры его элементарной ячейки. Кроме того, возможна постановка специальных задач: определение типа ячейки Бравэ, числа формульных единиц в элементарной ячейке, размеров кристаллитов и т. д. Однако успех решения как общих, так и специальных задач весьма существенно зависит от того, к какой сингонии принадлежат кристаллы и насколько много нам уже известно об их строении. При изучении строения наиболее простыми и однозначными являются случаи кристаллических веществ, принадлежащих к кубической сингонии, поэтому они выбраны нами в дальнейшем в качестве примера.

Первичная обработка рентгенограммы

Запись рентгенограмм проводится на автоматическом дифрактометре ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения). Для точного ($\pm 0.05^\circ$) определения положения максимума дифракции необходимо приложить метрическую линейку к рентгенограмме и измерить расстояние от вершины пика до ближайшей справа вертикальной линии координатной сетки, с которой совпадает штрих отметчика углов. Полученное расстояние, выраженное в миллиметрах, соответствует десятым и сотым долям в значении дифракционного угла. В методе порошка в качестве интенсивности максимумов дифракции принимают их высоту. Для ее определения необходимо измерить расстояние от линии, соединяющей начало и окончание пика (линия фона), до его вершины. Измерения достаточно проводить с точностью ± 5 мм. Полученные значения углов дифракционных максимумов ($2\theta^\circ$) и их высоты (в сантиметрах) следует свести в таблицу

Каждый из таких дифракционных максимумов соответствует отражению от того или иного семейства узловых плоскостей, характеризующихся своим набором индексов Миллера (hkl) и межслоевым расстоянием (d).

Положение максимума на рентгенограмме (значение угла 2θ) и значение межслоевого расстояния (dэксп) задается формулой Вульфа-Брэгга.

Следующий этап – расчет интенсивности дифракционных максимумов (колонка 5). Для этого высоту самого интенсивного рефлекса принимают за 100%, высоты всех остальных (в %) рассчитывают методом пропорции.

Идентификация веществ

Идентификация кристаллических веществ с помощью метода рентгенографии основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соединения обуславливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Определенное число дифракционных максимумов отражения и их фиксированное положение на рентгенограмме соответствует набору межплоскостных расстояний. Этот набор является физической характеристикой кристаллического вещества. Интенсивность дифракционных максимумов зависит от многих характеристик поликристаллического образца (текстура и т.п.) и является вторичным. Практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью. Наиболее часто приходится решать следующие задачи:

- а) определение вида фазы (более общая и сложная задача);
- б) выяснение соответствия ожидаемой фазы с наблюдаемой на рентгенограмме.

В настоящее время подобные задачи, как правило, решают с помощью картотеки рентгенограмм JCPDS, составленной и постоянно пополняемой Международным центром дифракционных данных. Каждому веществу в этой картотеке присвоен номер формата [**-****] (например, 12-3456), где первое число – это номер раздела, второе – непосредственный номер вещества в разделе. На индивидуальную карточку каждого вещества заносится его рентгенограмма (значения межплоскостных расстояний, отвечающих рефлексам, их интенсивность и соответствующие им индексы Миллера), библиографическое описание источника данной информации, цвет вещества, параметры элементарной ячейки и т.д. На базе этой картотеки составлены указатели для поиска рентгенограммы вещества по его химической формуле, идентификации вещества по наиболее интенсивным линиям на его рентгенограмме и некоторые другие. В большинстве современных лабораторий имеется компьютерный вариант данной картотеки PDF (Powder Diffraction File), снабженной возможностью автоматического поиска.

Уменьшение значений межплоскостных расстояний

Дифракционные максимумы отражения выстроены в порядке уменьшения значения межплоскостного расстояния, что позволяет быстро проводить идентификацию индивидуальных соединений. Для этого необходимо выбрать один из наиболее интенсивных дифракционных максимумов на рентгенограмме анализируемого вещества и найти строку соответствующего ей значения (d) и интенсивностей всех остальных линий. При этом

надо учитывать погрешность определения d и существенную зависимость интенсивности рефлексов от условия записи рентгенограммы.

Индицирование рентгенограммы кристалла кубической сингонии

Индицирование рентгенограммы – это процедура присвоения дифракционным максимумам индексов Миллера (hkl). В зависимости от того, сколь велик объем информации о структуре исследуемого вещества, можно выделить несколько приемов индицирования.

Наименее определенным является случай, когда о структуре кристалла нет никакой информации. Рассмотрим последовательность действий в этой ситуации. Вначале «проверяем» кристалл на принадлежность к высшей по симметрии сингонии – кубической, поскольку ячейка Бравэ содержит только один геометрический параметр a из шести ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Наиболее простым является графический способ, хотя данную операцию можно провести и аналитически.

Определение типа решетки Бравэ.

Кристаллы кубической сингонии могут иметь примитивную, гранецентрированную и объемцентрированную элементарную ячейку. Для определения типа ячейки Бравэ исследуемого кристалла необходимо проанализировать полученные при индицировании значения (hkl).

6 ДИДАКТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ(САМОКОНТРОЛЯ) УСВОЕННОГО МАТЕРИАЛА

6.1 Оценочные средства, показатели и критерии оценивания компетенций

Индекс компетенции	Оценочное средство	Показатели оценивания	Критерии оценивания сформированности компетенций
ОПК-1 ПК-1 ПК-2 ПК-5	Отчет по лабораторной работе	Низкий – неудовлетворительно	ставится, если допущены существенные ошибки (в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении работы, по технике безопасности, в работе с веществами и приборами), которые не исправляются даже по указанию преподавателя.
		Пороговый – удовлетворительно	ставится, если допущены одна-две существенные ошибки (в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении работы, по технике безопасности, в работе с веществами и приборами), которые исправляются с помощью преподавателя.
		Базовый – хорошо	а) работа выполнена правильно, без существенных ошибок, сделаны выводы; б) допустимы: неполнота проведения или оформления эксперимента, одна-две несущественные ошибки в проведении или оформлении эксперимента, в правилах работы с веществами и приборами

		Высокий – отлично	а) работа выполнена полно, правильно, без существенных ошибок, сделаны выводы; б) эксперимент осуществлен по плану с учетом техники безопасности и правил работы с веществами и приборами; в) имеются организационные навыки (поддерживается чистота рабочего места и порядок на столе, экономно используются реактивы).
Контрольная работа		Низкий – неудовлетворительно	допустил число ошибок и недочетов превосходящее норму, при которой может быть выставлена оценка «3»
		Пороговый – удовлетворительно	если студент правильно выполнил не менее половины работы или допустил: не более двух грубых ошибок; или не более одной грубой и одной негрубой ошибки и одного недочета; или не более двух-трех негрубых ошибок; или одной негрубой ошибки и трех недочетов; или при отсутствии ошибок, но при наличии четырех-пяти недочетов.
		Базовый – хорошо	студент выполнил работу полностью, но допустил в ней: не более одной негрубой ошибки и одного недочета или не более двух недочетов
		Высокий – отлично	работа выполнена без ошибок, указаны все расчетные формулы, единицы измерения, без ошибок выполнены математические расчеты
Тест		Низкий – неудовлетворительно	Количество правильных ответов на вопросы теста менее 60 %
		Пороговый – удовлетворительно	Количество правильных ответов на вопросы теста от 61-75 %
		Базовый – хорошо	Количество правильных ответов на вопросы теста от 76-84 %
		Высокий – отлично	Количество правильных ответов на вопросы теста от 85-100 %
		Низкий – неудовлетворительно	Количество правильных ответов на вопросы теста менее 60 %
Учебные задачи		Низкий – неудовлетворительно	допустил число ошибок и недочетов превосходящее норму, при которой может быть выставлена оценка «3»
		Пороговый – удовлетворительно	студент правильно выполнил не менее половины работы или допустил: не более двух грубых ошибок; или не более одной грубой и одной негрубой ошибки и одного недочета; или не более двух-трех негрубых ошибок; или одной

			негрубой ошибки и трех недочетов; или при отсутствии ошибок, но при наличии четырех-пяти недочетов.
		Базовый –хорошо	студент выполнил работу полностью, но допустил в ней: не более одной негрубой ошибки и одного недочета или не более двух недочетов
		Высокий –отлично	работа выполнена без ошибок, указаны все расчетные формулы, единицы измерения, без ошибок выполнены математические расчеты

6.2 Промежуточная аттестация студентов по дисциплине

Промежуточная аттестация является проверкой всех знаний, навыков и умений студентов, приобретённых в процессе изучения дисциплины. Формой промежуточной аттестации по дисциплине является экзамен.

Для оценивания результатов освоения дисциплины применяется следующие критерии оценивания.

Критерии оценивания устного ответа на экзамене

Оценка «5» (отлично) ставится, если студент:

1. полно раскрыто содержание материала билета;
2. материал изложен грамотно, в определенной логической последовательности, точно используется терминология;
3. показано умение иллюстрировать теоретические положения конкретными примерами, применять их в новой ситуации;
4. продемонстрировано усвоение ранее изученных сопутствующих вопросов, сформированность и устойчивость компетенций, умений и навыков;
5. ответ прозвучал самостоятельно, без наводящих вопросов;
6. допущены одна – две неточности при освещении второстепенных вопросов, которые исправляются по замечанию.
7. правильно решена расчетная задача.

Оценка «4» (хорошо) ставится, если:

ответ студента удовлетворяет в основном требованиям на оценку «5», но при этом имеет один из недостатков:

1. в изложении допущены небольшие пробелы, не исказившие содержание ответа;
2. допущены один – два недочета при освещении основного содержания ответа, исправленные по замечанию экзаменатора;
3. допущены ошибка или более двух недочетов при освещении второстепенных вопросов, которые легко исправляются по замечанию экзаменатора.
4. в расчетной задаче допущена ошибка.

Оценка «3» (удовлетворительно) ставится, если:

1. неполно или непоследовательно раскрыто содержание материала, но показано общее понимание вопроса и продемонстрированы умения, достаточные для дальнейшего усвоения материала;
2. имелись затруднения или допущены ошибки в определении понятий, использовании терминологии, исправленные после нескольких наводящих вопросов;
3. при неполном знании теоретического материала выявлена недостаточная сформированность компетенций, умений и навыков, студент не может применить теорию в новой ситуации.
4. решение расчетной задачи вызывает затруднения.

Оценка «2» (неудовлетворительно) ставится, если:

1. не раскрыто основное содержание учебного материала;
2. обнаружено незнание или непонимание большей или наиболее важной части учебного материала;
3. допущены ошибки в определении понятий, при использовании терминологии, которые не исправлены после нескольких наводящих вопросов.
4. не сформированы компетенции, умения и навыки.
5. расчетная задача не решена.

6.3 Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки результатов освоения дисциплины

КОМПЛЕКТ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Контрольная работа № 1

Вариант 1

1. Определите элементы симметрии и группу симметрии для следующих соединений: PCl_5 , SF_4 , ClF_3 , XeF_2 , SF_6 , $NOCl$.
2. Объясните различия структур молекул BCl_3 , NCl_3 , $BrCl_3$. Какие из этих молекул обладают электрическим дипольным моментом?
3. Особенности дифракции. Опыт Янга. Методы РСА с использованием рентгеногометра.
4. Природа СТС и ДСТС. Сколько линий следует ожидать в спектре ЭПР $(CN)_5CoO_2Co(NH_3)_5$? Кобальт – моноизотопный элемент (^{59}Co) имеет спин 7/2.
5. Относительный химический сдвиг. Способы определения химического сдвига.

Контрольная работа № 2

Вариант 1

1. Рассчитайте для Mn^{III} и Mn^{IV} эффективный магнитный момент. О чем свидетельствует тот факт, что он уменьшается с температурой?
2. Чему равен g-фактор, если напряженность магнитного поля равна 3372,4 и 3245,8 Гс? Схематически изобразите положение линий в спектре, которые соответствуют полученным значениям.
3. Схематически представьте спектры ЯМР 1H для этилового спирта, уксусной кислоты, n-пропановой кислоты, бромэтана.
4. В чем заключается работа термопары? Приведите классификацию термопар.
5. Практическая значимость методов термического анализа.
6. Момент связи O-CH₃ равен 1,2 D. Момент связи O-H равен 1,51 D. Дипольный момент молекулы метилового спирта 1,69 D. Определите валентный угол COH в молекуле спирта.
7. Рассчитайте дипольные моменты молекул изомеров толуоловой кислоты, если дипольный момент группы CH₃ в бензольном ядре равен +0,4 D, а дипольные моменты группы COOH в бензольном ядре равен -0,9 D.
8. Дипольный момент связи O-H в воде равен 1,58 D. Определите величину валентного угла в молекуле воды, если ее дипольный момент равен 1.84 D.
9. Рассчитайте дипольные моменты изомеров толуола, где замещающая группа X – Br, CN, NO₂, NH₂, OH, если дипольный момент толуола 0,4 D, а дипольные моменты замещающих групп соответственно равны:

	XBr	CN	NO ₂	NH ₂	OH
μ (D)	-1,52	-3,92	-3,96	+1,53	-1,56.

ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ

Итоговый тестовый контроль

Инструкция для студентов

Тест состоит из частей А, В, С и содержит 20 заданий, из них 10 заданий – часть А, 5 заданий – часть В, 5 заданий – часть С. На его выполнение отводится 90 минут. Задания рекомендуется выполнять по порядку, не пропуская ни одного, даже самого легкого. Если задание не удастся выполнить сразу, перейдите к следующему. Если останется время, вернитесь к пропущенному заданию. Верно выполненные задания части А оцениваются в 2 балла, части В – 2 балла, части С – 5 баллов.

Часть А

К каждому заданию части А дано несколько ответов, из которых только один ответ верный. Выберите верный, по Вашему мнению, ответ. В бланке ответов напротив номера задания поставьте номер или букву, которые соответствуют номеру или букве выбранного Вами ответа.

А1. С помощью каких методов изучается взаимодействие электромагнитного излучения с веществом, приводящее к различным энергетическим переходам:

- а) дифракционных;
- б) оптических;
- в) спектроскопических;
- г) магнитных.

А2. При четных значениях заряда и массового числа ядерный спин принимает значение:

- а) $I = 3/2$;
- б) $I = 1/2$;
- в) $I = 1$;
- г) $I = 0$.

А3. Время, за которое система возвращается в исходное состояние, отдав избыток энергии в окружающую среду называется:

- а) время спин-спиновой релаксации;
- б) время спин-решеточной релаксации;
- в) равновесное время;
- г) характеристическое время.

А4. Как на практике определяется величина относительного химического сдвига:

- а) $\delta = \frac{\nu_{эт} - \nu_{обр.}}{\nu_{эт}}$;
- б) $\delta = \frac{H_{эт} - H_{обр.}}{H_{эт}}$;
- в) $\delta = \sigma_{эт} - \sigma_{обр.}$

А5. В процессе ионизации веществ образуются различные ионы. Как называется ион Tl_2^+ , образованный при ионизации Tl_2O :

- а) молекулярным;
- б) осколочным;
- в) перегруппировочным;
- г) метастабильным.

А6. Сколько линий следует ожидать в спектре ЭПР $(CN)_5CoO_2Co(NH_3)_5$? Кобальт – моноизотопный элемент (^{59}Co) имеет спин $7/2$.

- а) 5;
- б) 8;
- в) 1;
- г) 2.

А7. Как называется метод, позволяющий определить дипольный момент газов?

- а) электрический;
- б) первый метод Дебая;
- в) второй метод Дебая;
- г) магнитный метод.

А8. Как называется метрологический параметр прибора, характеризующий способность отдельно регистрировать ионы, близкие по массам:

- а) порог чувствительности;
- б) разрешающая способность;
- в) коэффициент использования пробы;
- г) диапазон массовых чисел.

А9. g-Фактор спектроскопического расщепления (g-фактор Ланде) для свободного электрона принимает значение равное

- а) 2,00232;
- б) 2,0036;
- в) 2,0;
- г) 1,9.

А10. Расщепления линий в спектре ЭПР на несколько линий СТС происходит в результате

- а) спин-ядерных взаимодействий;
- б) спин-спиновых взаимодействий;
- в) ядерных взаимодействий.

Часть В

Будьте внимательны! Задания части В могут быть 3-х типов:

- 1) задания, содержащие несколько верных ответов;
- 2) задания на установление соответствия;
- 3) задания, в которых ответ должен быть дан в виде числа, слова, символа, формулы.

Ответы заданий части В запишите на бланке ответов напротив номера задания.

Б1. При каких точечных группах симметрии молекула имеет собственный дипольный момент:

- а) C_{nv} ;
- б) S_n ;
- в) C_n ;
- г) S_4 .

Б2. В зависимости от электронного строения атомы и молекулы могут различаться своими магнитными характеристиками. Определите соответствие:

1) парамагнетизм	а) <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
2) диамагнетизм	б) <input type="checkbox"/> ↓ <input type="checkbox"/>
3) ферромагнетизм	в) <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
4) антиферромагнетизм	г) <input type="checkbox"/>

Б3. Какие методы относятся к рентгеноструктурной съемке:

- а) метод Лауэ;
- б) способ Фурье;
- в) метод вращения;
- г) метод Гуи.

Б4. Как обозначается вертикальная плоскость симметрии?

Б5. Условие резонанса.

Часть С

Ответы к заданиям части С формулируйте в свободной краткой форме и записывайте в бланк ответов.

- С1. Условие дифракции.
- С2. Мультиплетность – это
- С3. Ось симметрии второго порядка – это
- С4. В чем заключается эффект Мёссбауэра?
- С5. Константа СТС – это

Тема: «Резонансные методы исследования»

Тестовая часть

Тест состоит из 10 заданий, к каждому заданию даны несколько ответов, из которых только один верный.

1. Кем было открыто явление ЭПР?
 - а) Ф. Блохом;
 - б) Е.К. Завойским;
 - в) Б.М. Козыревым.
2. В качестве объектов исследования в методе ЭПР выступают:
 - а) диамагнетики;
 - б) парамагнетики;
 - в) ферромагнетики.
3. Как называется источник электромагнитного излучения в ЭПР-спектрометре?
 - а) электромагнит;
 - б) резонатор;
 - в) клистрон.
4. Как практически достигается условие резонанса $h\nu = g\beta H$?
 - а) фиксируется H , плавно изменяется ν ;
 - б) фиксируется ν , плавно изменяется H ;
 - в) ν , H фиксируются.
5. Если ядерный спин $I = 0$, сколько линий в спектре следует ожидать?
 - а) 0;
 - б) 1;
 - в) 2.
6. При исследовании соединений в растворах получают
 - а) изотропные спектры;
 - б) анизотропные спектры;
 - в) усредненные спектры.
7. Если магнитные свойства вещества по двум направлениям (x , y) одинаковы, а по направлению z отличаются, то это свидетельствует об
 - а) ромбической симметрии;
 - б) экваториальной симметрии;
 - в) аксиальной симметрии.
8. g -фактор спектроскопического расщепления обычно принимает значения
 - а) 2;
 - б) 1;
 - в) 0.
9. ДСТС – это
 - а) линия в спектре от ДФПГ;
 - б) линии, полученные в результате спин-ядерных взаимодействий;
 - в) стандарт.
10. Ромбическая симметрия проявляется в случае
 - а) мономерного плоскоквадратного комплекса меди;
 - б) тригонально-бипирамидального комплекса меди;

в) октаэдрического комплекса меди.

Теоретическая часть

1. Основные параметры ЯМР. Мультиплетность.
2. Зависимость ядерного спина от характеристик ядра.
3. ЯГР. Основные переходы, происходящие при испускании и поглощении γ -кванта.

Практическая часть

1. Сколько линий следует ожидать в спектре ЯМР от ядра А, если система имеет общий вид AX_2 , $J = 3/2$: а) без спин-спинового взаимодействия, б) со спин-спиновым взаимодействием. Изобразите линейчатую диаграмму.

Тест «Инфракрасная спектроскопия»

1. Какие агрегатные состояния исследуются методами колебательной спектроскопии?
 - а) твердые вещества, растворы;
 - б) газы, растворы, твердые вещества;
 - в) твердые вещества, растворы, газы, аморфная фаза;
 - г) твердые вещества, аморфная фаза.Ответ: в) твердые вещества, растворы, газы, аморфная фаза.
2. Чем сопровождается поглощение веществом ИК излучения?
 - а) происходят изменения колебательных состояний, т. е. молекулы переходят на другие уровни энергии;
 - б) сопровождается изменением энергии электронных оболочек атомов и молекул;
 - в) сопровождается свечением вещества, возникающим при переходе молекул из возбужденного состояния в основное;
 - г) сопровождается ионизацией вещества.Ответ: а) происходят изменения колебательных состояний, т. е. молекулы переходят на другие уровни энергии.
3. Чем обусловлены проявления колебаний в ИК-спектрах?
 - а) ионизацией вещества;
 - б) изменением поляризуемости молекул (α);
 - в) изменением дипольного момента (μ);
 - г) изменением абсорбции.Ответ: в) изменением дипольного момента (μ).
4. Какие колебания активны в ИК-спектрах?
 - а) антисимметричные и симметричные относительно центра симметрии;
 - б) антисимметричные относительно центра симметрии;
 - в) симметричные относительно центра симметрии;
 - г) никакие из вышеперечисленных.Ответ: б) антисимметричные относительно центра симметрии.
5. Сравните энергии и волновые числа валентных и деформационных колебаний:
 - а) для возбуждения деформационных колебаний требуется меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, и, следовательно, они имеют большее волновое число;
 - б) для возбуждения деформационных колебаний требуется большая энергия, чем в случае валентных колебаний, и, следовательно, они имеют большее волновое число;
 - в) для возбуждения деформационных колебаний требуется меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, и, следовательно, они имеют меньшее волновое число;
 - г) для возбуждения колебаний валентных требуется меньшая энергия, чем в случае деформационных колебаний, и, следовательно, они имеют большее волновое число.Ответ: в) для возбуждения деформационных колебаний требуется меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, и, следовательно, они имеют меньшее волновое число.
6. Деформационные колебания подразделяются на:

- а) симметричные и несимметричные;
- б) ножничные, маятниковые, веерные и крутильные;
- в) симметричные и антифазные;
- г) ножничные, веерные и крутильные.

Ответ: б) ножничные, маятниковые, веерные и крутильные.

7. Число колебательных степеней свободы у нелинейной и линейной молекул, состоящих из N атомов, равно:

- а) у нелинейной $3N-6$, а у линейной $3N-5$;
- б) у нелинейной $3N-5$, а у линейной $3N-6$;
- в) у нелинейной $3N-5$, а у линейной $3N-4$;
- г) у нелинейной $3N-6$, а у линейной $3N-4$.

Ответ: а) у нелинейной $3N-6$, а у линейной $3N-5$.

8. Истинный ИК-спектр вещества получают:

- а) для твердого вещества;
- б) для раствора;
- в) для аморфной фазы.
- г) для газообразного состояния;

Ответ: г) для газообразного состояния, т. к. межмолекулярные взаимодействия практически отсутствуют.

9. Какие растворители используются в ИК-спектроскопии?

- а) растворители, имеющие поглощение в исследуемой области спектра;
- б) любые растворители, в которых растворяется исследуемое вещество;
- в) используются вещества, не имеющие поглощения в исследуемой области спектра и не взаимодействующие с материалом кювет;
- г) ацетон, бензол, толуол.

Ответ: в) используются вещества, не имеющие поглощения в исследуемой области спектра и не взаимодействующие с материалом кювет (четырёххлористый углерод, сероуглерод, хлороформ, циклогексан и др.).

10. Назовите источники, приемники излучения, материал оптики в ИК-области:

- а) ртутные лампы высокого давления или штифты Глобара и Нернста, термоэлементы или болометры, соли щелочных и щелочно-земельных металлов;
- б) водородная (дейтериевая) лампа, фотоэлемент, кварц;
- в) штифты Глобара и Нернста, термоэлемент, специальные сорта органического стекла;
- г) перекальные лампы, термоэлемент, специальные сорта органического стекла.

Ответ: а) ртутные лампы высокого давления или штифты Глобара и Нернста, термоэлементы или болометры, соли щелочных и щелочно-земельных металлов.

Тест «Спектроскопические методы»

1. Разбейте спектр электромагнитных колебаний на области и расположите их в сторону уменьшения длины волны и увеличения энергии:

- а) микроволны, инфракрасное излучение, радиоволны, видимые лучи, ультрафиолетовое излучение, γ -излучение, рентгеновское излучение;
- б) γ -излучение, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое излучение, видимые лучи, инфракрасное излучение, микроволны, радиоволны;
- в) радиоволны, микроволны, инфракрасное излучение, видимые лучи, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение, γ -излучение;
- г) инфракрасное излучение, микроволны, радиоволны, видимые лучи, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение, γ -излучение.

Ответ: в) радиоволны, микроволны, инфракрасное излучение, видимые лучи, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение, γ -излучение.

2. Какими соотношениями определяется энергия электромагнитного излучения?

- а) $\Delta E = h \cdot \bar{\nu} = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \nu$;

б) $\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \lambda / c = h \cdot \lambda \cdot \bar{\nu}$;

в) $\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \lambda / c = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$;

г) $\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$.

Ответ: г) $\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$.

3. Укажите единицы измерения длины волны, частоты и волнового числа:

а) ν [Гц]; λ [м]; $\bar{\nu}$ [см⁻¹];

б) ν [Гц]; λ [см⁻¹]; $\bar{\nu}$ [м];

в) ν [м]; λ [см⁻¹]; $\bar{\nu}$ [Гц];

г) ν [см]; λ [Гц]; $\bar{\nu}$ [см⁻¹].

Ответ: а) ν [Гц]; λ [м]; $\bar{\nu}$ [см⁻¹].

4. Какое излучение называют монохроматическим?

а) излучение, заключенное в таком узком интервале длин волн, что дальнейшее его сжатие не позволяет получить о веществе дополнительную информацию;

б) излучение, заключенное в широком интервале длин волн;

в) лучи от любого источника излучения;

г) видимый свет.

Ответ: а) излучение, заключенное в таком узком интервале длин волн, что дальнейшее его сжатие не позволяет получить о веществе дополнительную информацию.

5. Запишите математическое выражение закона Бёера:

а) $\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$;

б) $A = \epsilon \cdot C \cdot l$;

в) $k = \epsilon \cdot C$;

г) $T = I / I_0$.

Ответ: б) $A = \epsilon \cdot C \cdot l$.

6. Укажите единицы измерения абсорбции вещества:

а) л/моль·см;

б) безразмерная величина;

в) %;

г) моль/л.

Ответ: б) безразмерная величина.

7. В каком интервале изменяется абсорбция вещества?

а) от 0 до 100%;

б) от 0 до 1;

в) изменяется от нуля до бесконечности;

г) от 0 до 2.

Ответ: в) изменяется от нуля (абсолютно прозрачные растворы) до бесконечности (абсолютно непрозрачные растворы).

8. Укажите единицы измерения коэффициента ослабления (экстинции):

а) безразмерная величина;

б) л/моль·см;

в) моль/л;

г) %.

Ответ: б) л/моль·см.

9. Укажите причины положительного и отрицательного отклонения от закона Бёера:

а) сольватация растворенных веществ;

б) диссоциация с образованием большего числа поглощающих частиц - положительное отклонение; ассоциации молекул друг с другом - отрицательное отклонение;

в) сольватация растворенных веществ, ассоциация молекул друг с другом - положительное отклонение, диссоциация с образованием большего числа поглощающих частиц - отрицательное отклонение;

г) закон Бёера выполняется во всех случаях.

Ответ: в) сольватация растворенных веществ, ассоциация молекул друг с другом - положительное отклонение, диссоциация с образованием большего числа поглощающих частиц - отрицательное отклонение.

10. Чем определяется чувствительность колориметрического метода?

а) величиной абсорбции вещества;

б) величиной $\text{tg}\alpha = \varepsilon \cdot l$, чем выше коэффициент ослабления (при $l = \text{const}$), тем чувствительнее метод;

в) светопропусканием или прозрачностью образца;

г) величиной $\text{tg}\alpha = \varepsilon \cdot l$, чем ниже коэффициент ослабления (при $l = \text{const}$), тем чувствительнее метод.

Ответ: б) величиной $\text{tg}\alpha = \varepsilon \cdot l$, чем выше коэффициент ослабления (при $l = \text{const}$), тем чувствительнее метод.

11. Наибольшая энергия кванта необходима:

а) для осуществления перехода $n \rightarrow \sigma^*$;

б) для осуществления перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$;

в) для осуществления перехода $\pi \rightarrow \pi^*$;

г) для осуществления перехода $n \rightarrow \pi^*$.

Ответ: б) для осуществления перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

12. Какие типы переходов осуществляются в видимой и ультрафиолетовой области и почему?

а) $\sigma \rightarrow \sigma^*$, т. к. для возбуждения электронов наиболее прочной σ -связи необходимы кванты света максимальной длины;

б) практическое значение имеют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, поскольку только им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий диапазон прибора;

в) $n \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$; энергия переходов $n \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ меньше, и, следовательно, длина волн света, возбуждающего такой переход, соответственно меньше;

г) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$, поскольку только им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий диапазон прибора.

Ответ: б) практическое значение имеют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, поскольку только им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий диапазон прибора.

13. Что называется спектром поглощения вещества?

а) оптические характеристики веществ: абсорбция вещества, коэффициент ослабления и светопропускание, вычерченные в зависимости от длины волны, частоты или волнового числа;

б) зависимость только коэффициента ослабления от длины волны;

в) зависимость абсорбции вещества (A) от концентрации (C);

г) зависимость только светопропускания от волнового числа.

Ответ: а) оптические характеристики веществ: абсорбция вещества, коэффициент ослабления и светопропускание, вычерченные в зависимости от длины волны, частоты или волнового числа.

14. Какими величинами характеризуется УФ-спектр?

а) характеризуют длиной волны, при которой наблюдается минимум поглощения, и абсорбцией вещества;

б) характеризуют длиной волны, при которой наблюдается максимум поглощения, указывается растворитель;

в) характеризуют длиной волны, при которой наблюдается максимум поглощения, и молярным коэффициентом ослабления в этом максимуме; указывается растворитель;

г) характеризуют длиной волны, при которой наблюдается максимум поглощения, и абсорбцией вещества; указывается растворитель.

Ответ: в) характеризуют длиной волны, при которой наблюдается максимум поглощения, и молярным коэффициентом ослабления в этом максимуме, указывается растворитель.

15. Что называют хромофорами?

- а) группировки, вызывающие переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$;
- б) группы, содержащие одинарные связи;
- в) группировки, вызывающие электронные переходы любого типа;
- г) группировки, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного колебания в видимой и ультрафиолетовой части спектра.

Ответ: г) группировки, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного колебания в видимой и ультрафиолетовой части спектра.

16. Что принято называть батохромным и гипсохромным сдвигами и чем они обусловлены?

- а) любой сдвиг максимума, вызванный влиянием растворителя;
- б) сдвиг максимума в сторону более длинных волн принято называть батохромным сдвигом (обусловлен наличием атома галогена, гидроксид-, амино-, алкильных групп и др.), а сдвиг в сторону более коротких волн – гипсохромным (например, образование водородной связи с растворителем);
- в) сдвиг максимума в сторону более длинных волн принято называть батохромным сдвигом (обусловлен, например, образование водородной связи с растворителем); а сдвиг в сторону более коротких волн – гипсохромным (обусловлен наличием атома галогена, гидроксид-, амино-, алкильных групп и др.);
- г) сдвиг максимума в сторону более длинных волн принято называть гипсохромным сдвигом (обусловлен наличием атома галогена, гидроксид-, амино-, алкильных групп и др.), а сдвиг в сторону более коротких волн – батохромным (например, образование водородной связи с растворителем).

Ответ: б) сдвиг максимума в сторону более длинных волн принято называть батохромным сдвигом (обусловлен наличием атома галогена, гидроксид-, амино-, алкильных групп и др.), а сдвиг в сторону более коротких волн – гипсохромным (например, образование водородной связи с растворителем).

17. Какие растворители используются в УФ-спектроскопии?

- а) используются растворители, имеющие поглощение в исследуемой области спектра;
- б) любые растворители, в которых растворяется исследуемое вещество;
- в) используются вещества, не имеющие поглощения в исследуемой области спектра и не реагирующие с растворенным веществом;
- г) ацетон, бензол, толуол.

Ответ: в) используются вещества, не имеющие поглощения в исследуемой области спектра и не реагирующие с растворенным веществом.

18. Назовите источники, приемники излучения, материал оптики в видимой и ультрафиолетовой области.

- а) видимая область - водородная (дейтериевая) лампа, фотоэлемент, кварц; УФ-область - перекальные лампы, фотоэлемент, специальные сорта органического стекла;
- б) видимая область - водородная (дейтериевая) лампа, термоэлемент, кварц; УФ-область - штифты Глобара и Нернста, термоэлемент, специальные сорта органического стекла;
- в) видимая область - ртутные лампы высокого давления, фотоэлемент, соли щелочных и щелочноземельных металлов; УФ-область - водородная (дейтериевая) лампа, термоэлемент, кварц;
- г) видимая область - перекальные лампы, фотоэлемент, специальные сорта органического стекла; УФ-область - водородная (дейтериевая) лампа или ртутные лампы, фотоэлемент, кварц.

Ответ: г) видимая область - перекальные лампы, фотоэлемент, специальные сорта органического стекла; УФ-область - водородная (дейтериевая) лампа ил ртутные лампы, фотоэлемент, кварц.

19. Что позволяет использование реагентов в колориметрическом методе анализа?

а) реагенты позволяют понизить чувствительность метода;

б) реагенты - это соединения, которые взаимодействуют с анализируемым веществом и образуют продукты, обладающие высоким коэффициентом ослабления;

в) реагенты - это соединения, которые взаимодействуют с анализируемым веществом и образуют продукты, растворы которых обладают менее интенсивной окраской;

г) реагенты - это соединения, которые взаимодействуют с анализируемым веществом и образуют продукты, обладающие низким коэффициентом ослабления.

Ответ: б) реагенты - это соединения, которые взаимодействуют с анализируемым веществом и образуют продукты, обладающие высоким коэффициентом ослабления.

20. Как выбрать цвет светофильтра?

а) определить оптическую плотность раствора на каждом светофильтре; цвет светофильтра должен соответствовать области минимального поглощения раствора;

б) можно использовать любой светофильтр;

в) определить оптическую плотность раствора на каждом светофильтре; цвет светофильтра должен соответствовать области максимального поглощения раствора;

г) необходимо выбрать светофильтр, пропускающий те лучи, которые слабее поглощаются анализируемым веществом.

Ответ: в) определить оптическую плотность раствора на каждом светофильтре; цвет светофильтра должен соответствовать области максимального поглощения раствора.

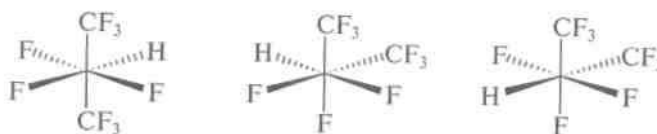
УЧЕБНЫЕ ЗАДАЧИ

Тема «Методы определения электрических дипольных моментов молекул»

1. При каких точечных группах симметрии молекулы имеют собственный дипольный момент?
2. При каких точечных группах симметрии молекулы не имеют собственного дипольного момента?
3. Напишите уравнение энергии молекулы в электрическом поле. Какие виды поляризуемости можно ввести для молекул?
4. Может ли рассматриваться величина ориентационной поляризуемости в качестве молекулярной характеристики?
5. В чем состоит эффект Штарка для полярных молекул?
6. Докажите эквивалентность выражений для среднего значения проекции дипольного момента молекул на направление электрического поля при классическом и квантовомеханическом подходах к решению задачи.
7. Напишите уравнение Клаузиуса-Моссотти. Объясните физический смысл величин, входящих в это уравнение.
8. Напишите уравнение Лоренца-Лоренца. Объясните физический смысл величин, входящих в это уравнение.
9. Что такое первый метод Дебая определения дипольных моментов молекул?
10. Что такое второй метод Дебая? Зависит ли определяемое значение дипольного момента молекулы от вида растворителя?
11. В чем состоит действие неоднородного электрического поля на молекулярный пучок? Как при этом определяют дипольные моменты молекул?
12. Можно ли определить направление дипольного момента молекулы рассмотренными методами?
13. Каковы проблемы при использовании аддитивной схемы для расчета дипольных моментов молекул?
14. Как используются данные по дипольным моментам молекул при изучении поворотной изомерии?

Тема «Ядерный магнитный резонанс»

1. Представьте в виде линейчатых диаграмм (с указанием относительной интенсивности линий) спектры ядра А следующих слабосвязанных спиновых систем: а) AMX_2 , б) AM_2X_2 .
2. Изобразите с помощью линейчатой диаграммы структуру мультиплета в спектре ядра А в спиновых системах: а) AX_3 , где X – ядро со спином 1; б) AMX , где А, М – ядра со спином $1/2$; X – ядро со спином 1; в) AX_2 , где X — ядро со спином $3/2$.
3. Анионные комплексы родия: $[Rh(CO)_4]^-$, $[Rh(CO)_3(P(C_6H_5)_3)]^-$, $[Rh(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2]^-$ имеют сходную тетраэдрическую структуру. Предскажите, как в этом ряду будет изменяться химический сдвиг ядра ^{103}Rh , принимая во внимание более сильные π -акцепторные свойства карбонильного лиганда. Какие сигналы (укажите их число, мультиплетность) можно будет наблюдать в спектрах ^{13}C и ^{31}P этих соединений?
4. Шестикоординационный анион фосфора $[PF_4(CF_3)H]^-$ может существовать в виде трех геометрических изомеров:



Спектр ЯМР ^{19}F этого соединения состоит из трех сигналов ($\delta = 94,5; 78,7; 54,5$ м.д.) с относительной интенсивностью 2:1:6. Какой из структур этот спектр соответствует? Изобразите в виде линейчатой диаграммы структуру сигнала в спектре 1H , если $^3J_{FH} = 10$ Гц (взаимодействие с CF_3); $^2J_{FH} = 70; 18$ Гц; $^1J_{PH} = 622$ Гц.

5. Комплекс родия $[RhF_4Cl_2]^{3-}$ может существовать в двух изомерных формах (*цис*- и *транс*- относительно лигандов Cl). Изобразите в виде линейчатых диаграмм спектры ЯМР этих соединений при условии, что $^1J_{RhF} \sim 230$ Гц, $^2J_{FF} = 13$ Гц; относительные положения сигналов в спектре можно считать произвольными.

Тема «Электронный парамагнитный резонанс»

1. Дифференциальный спектр ЭПР вещества представляет собой две линии одинаковой интенсивности с $g_1 = 1,98$ и $g_2 = 2,01$. Как при этом выглядит кривая поглощения?
2. При восстановлении диоксида титана в вакууме получен образец проводимостью 1 См. Каков вид спектра ЭПР (g -фактор и ширина спектра) этого образца?
3. В природной смеси изотопов ванадия содержится 0,24 % ^{50}V с ядерным спином 6 и 99,76 % ^{51}V со спином $7/2$. Каков вид спектра ЭПР комплекса $[V(H_2O)_6]^{2+}$?
4. В природной смеси изотопов хрома содержатся ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr . Каков вид спектра ЭПР комплекса $[Cr(CN)_6]^{3-}$?
5. В природной смеси изотопов меди содержится 69,09 % ^{63}Cu и 30,91 % ^{64}Cu . Оба изотопа имеют ядерный спин $3/2$. Каков вид спектра ЭПР комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?
6. При температуре жидкого азота парамагнитный центр V^{3+} в монокристалле CdS (структура сфалерита) в спектре ЭПР дает синглетную линию с $g = 1,93$. Каков вид спектра этого образца при комнатной температуре?
7. Как изменится интенсивность линий в спектре ЭПР, если образец охладить от комнатной температуры до температуры: а) жидкого азота; б) жидкого гелия?
8. Сравните спектры ЭПР одного и того же парамагнитного центра в диамагнитном металле и диамагнитном диэлектрике.
9. Сколько линий следует ожидать в спектре ЭПР $(CN)_5CoO_2Co(NH_3)_5$? Кобальт – моноизотопный элемент (^{59}Co) имеет спин $7/2$.
10. Почему g -факторы для комплексов $[CrF_6]^{3-}$ и $[MnF_6]^{4-}$ изотропны и близки к 2,0, а для комплекса $[CoF_6]^{4-}$ g -факторы анизотропны и отличаются от 2,0?

Тема «Масс-спектрометрия»

1. В чем заключается принцип масс-спектрометрического метода анализа?
2. Охарактеризуйте основные параметры масс-спектрометров: диапазон массовых чисел, разрешающую способность, порог чувствительности, коэффициент использования

пробы.

3. Из каких основных узлов состоит масс-спектрометр?
4. Чем различаются статические и динамические системы масс-спектрометров?
5. Как действует статический магнитный масс-анализатор?
6. Какие процессы происходят при ионизации молекул электронным ударом? Что такое диссоциативная ионизация?
7. Как рассчитать энергию разрыва связи в газообразной молекуле исходя из энергий появления ионов?
8. Каковы основные этапы расшифровки масс-спектра и идентификации молекулярных предшественников ионов?
9. Каковы возможности исследования высокотемпературного пара при объединении масс-спектрометрического метода анализа состава пара и эффузионного метода определения давления пара?
10. Какова связь между интенсивностью ионного тока и парциальным давлением компонента пара в эффузионной камере?
11. Как рассчитывают давление пара методом полного изотермического испарения пробы?
12. Как рассчитывают давление пара методом сравнения ионных токов?
13. Как рассчитывают энтальпию химической реакции из данных масс-спектрометрического эксперимента?
14. Как определить активность компонентов конденсированной фазы из данных масс-спектрометрического эксперимента? Охарактеризуйте метод дифференциальной масс-спектрометрии.
15. Каковы особенности применения масс-спектрометра при исследовании ионно-молекулярных газофазных процессов?
16. Какую дополнительную информацию о высокотемпературных процессах можно получить, объединяя масс-спектрометрию с другими методами исследования?

Тема «Электронная спектроскопия»

1. Укажите спектральный диапазон, в котором ожидается поглощение излучения, и длину волны излучения для приведенного ряда энергий переходов: 0,004, 400, 120 Дж.
2. Охарактеризуйте понятие «оптическая плотность».
3. В чем суть закона Бугера – Ламберта – Бера?
4. Охарактеризуйте понятие «изобестическая точка»; о чем свидетельствует ее наличие?
5. Спектрально исследуется система: $A + B \leftrightarrow C + D$. Спектры частиц A, C, D имеют перекрывающиеся полосы поглощения; число поглощающих частиц больше двух. Возможно ли наличие изобестической точки, если допустить, что все частицы вовлечены только в одно равновесие?
6. Известно, что вещество X реагирует по уравнению $X \leftrightarrow Y + Z$. Коэффициент экстинкции $\epsilon_x = 9000$ л/(моль · см); оптическая плотность $D = 0,542$; $C = 0,1$ моль/л; $l = 1$ см. Поглощение вещества X подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера; соединения Y, Z в области, где поглощает X, не поглощают. Найдите константу равновесия.
7. Почему высокоспиновые октаэдрические комплексы Mn(II) должны быть бесцветными? Чем объяснить их слабую розовую окраску?
8. Сколько полос поглощения следует ожидать в спектре иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$?

Тема «Магнетохимия»

1. В соединении, содержащем хром, эффективный магнитный момент равен 3,88 м.Б. и не зависит от температуры. Что можно сказать о валентном состоянии и координационном полиэдре атомов хрома?
2. Для соединения, содержащего железо, эффективный магнитный момент увеличивается от 5,3 м.Б. при температуре 77 К до 5,7 м.Б. при температуре 400 К. Что можно сказать о валентном состоянии и координации атомов железа?

3. Получено комплексное соединение никеля. Оно оказалось диамагнитным во всем интервале температур. Опишите валентное и спиновое состояние никеля, его окружение лигандами.
4. В соединении, содержащем атомы Mn^{III} и Mn^{IV} в октаэдрическом окружении лигандов, эффективный магнитный момент уменьшается с температурой. О чем этот факт свидетельствует?

ТРЕБОВАНИЯ К ФОРМЕ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Лабораторная работа

Интерпретация спектров ЯМР комплексов переходных металлов

Форма отчета: экспериментальные спектры ЯМР, выводы по соотношению числа сигналов в спектре, их относительной интенсивности и мультиплетности с предлагаемой структурной моделью молекулы

Лабораторная работа

Расшировка спектров ПМР

Форма отчета: экспериментальные спектры ЯМР, выводы по соотношению числа сигналов в спектре, их относительной интенсивности и мультиплетности с предлагаемой структурной моделью молекулы

Лабораторная работа

Расчет основных параметров спектров ЭПР магнитно-разбавленных комплексов никеля: 1) с аксиальной симметрией, 2) с ромбической симметрией

Форма отчета: экспериментальные спектры ЭПР, расчеты параметров, заключение о симметрии исследуемого образца, модельный спектр, полученный с помощью программы WinEPRSimfonia/

Лабораторная работа

Дифракция. Расшифровка рентгенограмм

Форма отчета: первичная обработка рентгенограммы; идентификация вещества; определение сингонии кристалла и индигирование рентгенограммы; расчет и уточнение параметров элементарной ячейки; проверка правильности расчетов; определение типа решетки Бравэ.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Значение физических методов для теоретической химии. Основные методы исследования: их современный уровень и перспективы развития.
2. Основные геометрические характеристики молекулы: межъядерное расстояние, валентные углы, углы внутреннего вращения.
3. Закономерность изменения межъядерных расстояний по группам и периодам. Зависимость длин связей от кратности, вида и типа связи. Уравнение Полинга.
4. Закономерность изменения валентных углов по группам, причины этих изменений.
5. Закономерности изменения в углах внутреннего вращения. Конформация: понятие, обозначение.
6. Возможные конформации для молекул этана, дихлорэтана, циклогексана. Устойчивость конформаций.
7. Элементы симметрии: ось симметрии, зеркально-поворотная ось, плоскость симметрии, центр симметрии. Примеры.
8. Классификация молекул по симметрии: основные группы симметрии. Система Германа-Могена, система Шёнфлиса. Примеры.
9. Теория групп. Понятие группы. Примеры.
10. Электрические свойства молекул. Постоянный дипольный момент.
11. Электрические свойства молекул. Индуцированный дипольный момент. Поляризуемость, сверхполяризуемость.

12. Электрические свойства молекул. Определение дипольных моментов. Уравнение Ланжевена-Дебая.
13. Магнитные свойства молекулы. Магнитный момент. Магнитная восприимчивость.
14. Магнитные свойства молекулы. Плотность магнитного потока.
15. Магнитные свойства молекулы. Основные разновидности магнетизма. Диамагнетизм и парамагнетизм.
16. Магнитные свойства молекулы. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм.
17. Методы масс-спектрометрии. Сущность метода. Основные принципы строения масс-спектрометров.
18. Понятия «молекулярный ион», «осколочные ионы», «перегруппировочные ионы», «метастабильные ионы», механизмы их образования. Различные виды ионизации.
19. Методы магнитного резонанса. Метод ЭПР. Сущность явления ЭПР. Устройство электроспектрометра. Практическое применение метода.
20. Спектры ЭПР, их основные параметры, g-фактор и константа СТС.
21. Природа сверхтонкой (СТС) и дополнительной сверхтонкой структуры (ДСТС).
22. Эмпирическое правило аддитивности.
23. Анизотропные и изотропные спектры ЭПР и их параметры.
24. Методы магнитного резонанса. Метод ЯМР. Сущность явления ЯМР. Устройство ЯМР-спектрометра. Релаксационные процессы. Применение метода.
25. Ядерный спин ядра. Квадрупольный момент ядра.
26. Понятие «химический сдвиг». Константа экранирования. Стандарты в ЯМР.
27. Дифракционные методы. Общие особенности дифракции.
28. Дифракционные методы. Условие Вульфа-Брэгга.
29. Дифракция рентгеновских лучей. Метод Лауэ.
30. Дифракция рентгеновских лучей. Метод порошка. Метод вращения и качания.
31. Дифракция рентгеновских лучей. Метод рентгенгонометра (Вайссенберга). Четырёх-кружный дифрактометр.
32. Дифракция нейтронов.
33. Дифракция электронов.
34. Молекулярная спектроскопия. Общие особенности спектров. Интенсивность спектральных линий.
35. Особенности энергетических переходов. Вращательные переходы. Чисто вращательные спектры.
36. Особенности энергетических переходов. Вращательные переходы. Вращательные спектры.
37. Особенности энергетических переходов. Колебательные и электронные переходы. Колебательно-вращательные спектры.
38. Ширина линий, механизм Доплера.
39. Метод Мёссбауэровской спектроскопии. Общая характеристика и основы метода. Эффект Мёссбауэра.
40. Метод Мёссбауэровской спектроскопии. Принципиальная схема спектрометра. Типы взаимодействий атомного ядра с внеядерными полями.
41. Газовая электронография.
42. Методы исследования оптически активных веществ.

7 ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ

Информационные технологии – обучение в электронной образовательной среде с целью расширения доступа к образовательным ресурсам, увеличения контактного взаимодействия с преподавателем, построения индивидуальных траекторий подготовки, объективного контроля и мониторинга знаний студентов.

В образовательном процессе по дисциплине используются следующие информационные технологии, являющиеся компонентами Электронной информационно-образовательной среды БГПУ:

- Официальный сайт БГПУ;
- Система электронного обучения ФГБОУ ВО «БГПУ»;
- Система тестирования на основе единого портала «Интернет-тестирования в сфере образования www.i-exam.ru»;
- Система «Антиплагиат.ВУЗ»;
- Электронные библиотечные системы;
- Мультимедийное сопровождение лекций и практических занятий.

8 ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ ИНВАЛИДАМИ И ЛИЦАМИ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ

При обучении лиц с ограниченными возможностями здоровья применяются адаптивные образовательные технологии в соответствии с условиями, изложенными в разделе «Особенности реализации образовательной программы для инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья» основной образовательной программы (использование специальных учебных пособий и дидактических материалов, специальных технических средств обучения коллективного и индивидуального пользования, предоставление услуг ассистента (помощника), оказывающего обучающимся необходимую техническую помощь и т. п.) с учётом индивидуальных особенностей обучающихся.

Для обучающихся с ограниченными возможностями здоровья предусмотрены следующие формы организации педагогического процесса и контроля знаний:

- для слабовидящих:

обеспечивается индивидуальное равномерное освещение не менее 300 люкс;

для выполнения контрольных заданий при необходимости предоставляется увеличивающее устройство;

задания для выполнения, а также инструкции о порядке выполнения контрольных заданий оформляются увеличенным шрифтом (размер 16-20);

- для глухих и слабослышащих:

обеспечивается наличие звукоусиливающей аппаратуры коллективного пользования, при необходимости обучающимся предоставляется звукоусиливающая аппаратура индивидуального пользования;

- для лиц с тяжелыми нарушениями речи, глухих, слабослышащих все контрольные задания по желанию могут проводиться в письменной форме.

Основной формой организации педагогического процесса является интегрированное обучение инвалидов, т.е. все обучающиеся учатся в смешанных группах, имеют возможность постоянно общаться со сверстниками, легче адаптируются в социуме.

9 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ

9.1 Литература

1. Марченко, З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М. : Бинوم. Лаборатория Знаний, 2007. – 711 с. (8 экз.)

2. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для студ. вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 688 с. (10 экз.)

3. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 442 с. (50 экз.)

9.2 Базы данных и информационно-справочные системы

1. XuMuK.ru <http://www.xumuk.ru>

2. Электронная библиотека по химии <http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/>

3. Портал научной электронной библиотеки <http://elibrary.ru/defaultx.asp>

9.3 Электронно-библиотечные ресурсы

1. Polpred.com Обзор СМИ/Справочник <https://polpred.com/news>
2. ЭБС «Юрайт» <https://urait.ru>

10 МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БАЗА

Для проведения занятий лекционного и семинарского типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации используются аудитории, оснащённые учебной мебелью, аудиторной доской, компьютером(рами) с установленным лицензионным специализированным программным обеспечением, коммутатором для выхода в электронно-библиотечную систему и электронную информационно-образовательную среду БГПУ, мультимедийными проекторами, экспозиционными экранами, учебно-наглядными пособиями (таблицы, мультимедийные презентации). Для проведения лабораторных занятий также используется:

Ауд. 219 «А». Лаборатория химической технологии

- Стол лабораторный 2-мест. (12 шт.)
- Стул (24 шт.)
- Стол преподавателя (1 шт.)
- Стул преподавателя (1 шт.)
- Пюпитр (1 шт.)
- Аудиторная доска (1 шт.)
- Компьютер с установленным лицензионным специализированным программным обеспечением (3 шт.)
- 8 - портовый коммутатор D-Link для выхода в электронно-библиотечную систему и электронную информационно-образовательную среду БГПУ (1 шт.)
- Мультимедийный проектор SHARP -10 X(1 шт.)
- Принтер лазерный «CANON» (2 шт.)
- Экспозиционный экран (навесной) (1 шт.)
- ЯМР-спектрометр низкого разрешения «Спин Трэк» (1 шт.)
- Весы GF-300 (1 шт.)
- Весы торсионные BT-100 (1 шт.)
- Вискозиметр (4 шт.)
- Иономер (3 шт.)
- Кондуктометр анион-4120 (3 шт.)
- КФК-2 (1 шт.)
- Люксмер (1 шт.)
- Мешалка магнитная П-Э-6100 (2 шт.)
- Модуль «Термический анализ» (3 шт.)
- Модуль «Термостат» (3 шт.)
- Модуль «Универсальный контроллер» (3 шт.)
- Модуль «Электрохимия» (3 шт.)
- Модуль универсальный (6 шт.)
- Набор сит КП-131(1 шт.)
- Поляриметр (1 шт.)
- Потенциометр (1 шт.)
- Центрифуга лабораторная ОПН-8 (с ротором) (1 шт.)
- Штатив для электродов (2 шт.)
- Эксикатор с краном (1 шт.)
- Модуль «Общелабораторный» (1 шт.)
- Спектрофотометр (1 шт.)

- Спектрофотометр КФК-3КМ (1 шт.)
- Комплект ариометров (1 шт.)
- Метроном (1 шт.)
- Мост реохордный с сосудом
- Термостат ТС-1/80 СПУ (1 шт.)
- Штативы для пробирок, нагревательные приборы, лабораторная посуда
- Химические реактивы по тематике лабораторных работ

Ауд. 331 «А». Лаборатория физических методов исследования

- Стол лабораторный -2-мест. (4шт.)
- Стул (8 шт.)
- Стол преподавателя (1 шт.)
- Компьютер с установленным лицензионным специализированным программным обеспечением (4 шт.)
 - 8 - портовый коммутатор D-Link для выхода в электронно-библиотечную систему и электронную информационно-образовательную среду БГПУ (1 шт.)
 - МФУ «SAMSUNG» (1 шт.)
 - Дериватограф STA PT 1000 в комплекте (1 шт.)
 - ИК Фурье-спектрометр ФСМ 2202 (1 шт.)
 - Рефрактометр лабораторный ИРФ-454Б2М (с подсветкой и доп. шкалой) (1 шт.)
 - Тигель платиновый с крышкой; объем 0,12 мл (2 шт.)
 - Ультразвуковая ванна (1 шт.)
 - Хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010SE с устройством прямого ввода DI-2010 (1 шт.)
- Учебно-наглядные пособия - слайды, таблицы, мультимедийные презентации по дисциплине «Физические методы исследования в химии»

Самостоятельная работа студентов организуется в аудиториях оснащенных компьютерной техникой с выходом в электронную информационно-образовательную среду вуза, в специализированных лабораториях по дисциплине, а также в залах доступа в локальную сеть БГПУ.

Лицензионное программное обеспечение: операционные системы семейства Windows, Linux; офисные программы Microsoft office, Libreoffice, OpenOffice; Adobe Photoshop, Matlab, DrWeb antivirus и т.д.

Разработчик: Родионова Н.А., кандидат химических наук, доцент кафедры химии.

11 ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2020/2021 уч. г.

РПД обсуждена и одобрена для реализации в 2020/2021 уч. г. на заседании кафедры химии (протокол № 9 от «11» июня 2020 г.). В РПД внесены следующие изменения и дополнения:

В рабочую программу внесены следующие изменения и дополнения:

№ изменения: 1 № страницы с изменением: титульный лист	
Исключить: МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙ- СКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	Включить: МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕ- ЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2021/2022 уч. г.

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2021/2022 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 7 от 14 апреля 2021 г.).

В рабочую программу внесены следующие изменения и дополнения:

№ изменения: 2 № страницы с изменением: 44	
Исключить:	Включить:
	В пункт 9.3: ЭБС «Юрайт» https://urait.ru/

Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2022/2023 уч. г.

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2022/2023 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 8 от 26 мая 2022 г.).

В рабочую программу внесены следующие изменения и дополнения:

№ изменения: 3 № страницы с изменением: 43	
Из пункта 9.3 исключить:	В пункт 9.3 включить:
1. Polpred.com Обзор СМИ/Справочник (http://polpred.com/news.) 2. ЭБС «Лань» (http://e.lanbook.com)	1. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU (https://elibrary.ru/defaultx.asp?)

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2022/2023 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 1 от 14 сентября 2022 г.).

В рабочую программу внесены следующие изменения и дополнения:

№ изменения: 4 № страницы с изменением: 43	
В Раздел 9 внесены изменения в список литературы, в базы данных и информационно-справочные системы, в электронно-библиотечные ресурсы. Указаны ссылки, обеспечивающие доступ обучающимся к электронным учебным изданиям и электронным образовательным ресурсам с сайта ФГБОУ ВО «БГПУ».	

Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2023/2024 уч. г.

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2023/2024 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 9 от 28 июня 2023 г.).

Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2024/2025 уч. г.
РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2024/2025 учебном году на заседании кафедры химии (протокол № 8 от 30 мая 2024 г.).