

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Кемеровский государственный университет»

*Химический факультет*

УТВЕРЖДАЮ

Декан  
химического факультета  
\_\_\_\_\_ / Мороз /  
« 25 » \_\_\_\_\_ марта 2013 г.



**Рабочая программа дисциплины**  
***Физические методы исследования***

для специальности 020100-Химия (цикл ОПД.Ф.9)

факультет	химический		
курс	3		
семестр	6		
лекции	26 часов	экзамен	6 семестр
лабораторные занятия	34 часов		
самостоятельные занятия	60 часов		
Всего часов:	120 часов		

Составитель: д.х.н., профессор Кагакин Е.И

Кемерово  
2013

Рабочая программа дисциплины « Физические методы исследования » регионального компонента цикла *ОПД.Ф.9* составлена в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта второго поколения по специальности 020100 «Химия»

Рабочая программа дисциплины  
обсуждена на заседании кафедры Физической химии

Протокол № 8 от « 18 » \_\_\_\_\_ марта \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_  А.Г. Кречетов

Одобрено методической комиссией химического факультета

Протокол № 7 от « 20 » \_\_\_\_\_ марта \_\_\_\_\_ 2013 г.

Председатель \_\_\_\_\_  О.Н. Булгакова

## 1. Пояснительная записка

Развитие химии невозможно без широкого использования в химических исследованиях достижений физики и её новых методов. Взаимопроникновение химии и физики имеет большое значение для развития естественных наук и способствует их взаимному обогащению. Арсенал современных физических методов в химии настолько обширен и применение их настолько разнообразно, что требуется систематическое изучение теоретических принципов и их практическое использование.

Целью данного курса является освоение студентами методологии различных физических методов исследований химических соединений и овладение практическими навыками использования методов, доступных широкому кругу исследователей, а также знакомство с реже применяющимися, но весьма важными для химии методами получения сведений о строении молекул.

Поставленная цель достигается при изучении студентами курса «Физические методы исследования». Состоящего из цикла лекций, в которых рассматриваются теоретические основы методов и общая методология их использования; лабораторного практикума, обеспечивающего навыки практической работы и интерпретации результатов; цикла семинаров. Во время которых обсуждаются возникающие при изучении затруднения и выполняются контрольные работы. Некоторые разделы курса предусматриваются для самостоятельного изучения с последующим обсуждением и выполнением лабораторной работы. После изучения курса студенты должны овладеть теоретическими знаниями и практическими навыками использования физических методов исследования строения химических веществ различных классов.

Методология курса предполагает тесную связь с другими дисциплинами: неорганической, органической, физической химией, квантовой механикой, математикой.

Тематический план.

№	Название и содержание разделов, тем, модулей	Объем часов					Самостоятельная работа	Формы контроля
		Общий	Аудиторная работа					
			Лекции	Практические (семинарские)	Лабораторные			
1	2	3	4	5	6	7	8	
<b>Дневная форма обучения</b>								
1	Введение в предмет	1	1					
2	Электронная спектроскопия сложных молекул.	22	6	4	4	8	Отчёт, контр. работа	
3	Колебательная спектроскопия.	16	6	4	2	4	Отчёт, контр. работа	
4	Вращательная спектроскопия.	9	3	1		5	Индивидуальное задание	
5	Колебательно-вращательная спектроскопия.	8	3	1		4	Индивидуальное задание	
6	Рефрактометрия	10		4	2	4	Контр работа	
7	Спектроскопия в радиочастотной области.	21	6	6	2	7	Отчёт	
8	Метод ядерного гамма-резонанса.	11	3	2		6	Индивидуальное задание	
9	Масс-спектрометрия.	12	3	2		7	Контрольная работа	
10	Спектроскопия в области рентгеновского излучения.	10	3			7	Реферат	
<b>Формы контроля</b>								
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• контрольные мероприятия, проводимые в конкретные недели межсессионного периода с указанием используемых форм контроля усвоения студентами учебно-программного материала, включая коллоквиумы, контрольные работы (межсессионные) и т.п.;</li> </ul>							
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• формы итогового контроля, предусмотренные учебным планом специальности по данной дисциплине для той или иной формы обучения.</li> </ul>							

## 2. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ.

### 3.1. Содержание лекционного курса

#### 3.1.1. Введение

Шкала электромагнитного излучения. Физические явления, на которых основаны методы исследования – поглощение излучения, испускание, рассеивание, отражение, преломление и другие.

«Физические методы исследования»- интегративная учебная дисциплина. Краткая история развития методов, Классификация физических методов по характеру взаимодействия вещества с излучением. Общие принципы использования различных методов. Спектральные и неспектральные методы. Понятие спектра. Различие возможностей методов в решении исследовательских задач. Прямая и обратная задачи.

#### 3.1.2. Электронная спектроскопия сложных молекул.

Характеристики электронных спектров- энергия перехода, интенсивность, ширина и форма полосы поглощения. Правила отбора.

Объяснение спектров сложных молекул. С позиции метода МО ЛКАО. Общие принципы метода; классификация МО по симметрии, по характеру связывания атомов. Теоретический расчёт спектра. Сила осциллятора. Отнесение электронных переходов.

Типы электронных переходов в спектрах органических молекул. Хромофоры и ауксохромы. Обзор спектров различных классов соединений.

Объяснение спектров комплексных соединений с позиций теории кристаллического поля /ТКП/. Основные положения ТКП. Действие лигандов на энергетические состояния 3d- орбиталей. Спектрохимический ряд лигандов. Три типа диаграмм Орбела, примеры их использования. Обзор спектров комплексных соединений 3d – металлов. Сравнение теорий кристаллического поля и МО ЛКАО.

#### 3.1.3. Колебательная спектроскопия.

Инфракрасная спектроскопия поглощения. Колебание гармонического осциллятора с позиции классической механики.: вывод уравнения потенциальной кривой, частоты колебания. Силовая постоянная связи. Результат квантово-механического рассмотрения: уравнение стационарных состояний; колебательное квантовое число; правило отбора ; предполагаемый спектр гармонического осциллятора. Учёт ангармоничности колебаний . Кривая Морзе. Основные колебательные переходы и обертона, их интенсивности и энергии. Расчёт постоянной ангармоничности. «Горячие» полосы.

Колебания многоатомной молекулы. Классификация нормальных колебаний по форме и симметрии. Характеристичность колебаний. Отклонение от характеристичности по частоте - мера изменения свойств данной группы атомов.

Причины усложнения экспериментальных ИК- спектров – влияние физического состояния образца, растворителя, полиморфизма. Внутри- и

межмолекулярных взаимодействий, резонансного взаимодействия колебаний; изотопозамещение.

Принципиальная схема ИК – спектрофотометра. Приготовление образцов, Интерпретация спектров.

Дальняя и ближняя ИК-области в химических исследованиях.

Спектроскопия комбинационного рассеивания света. Схема происхождения спектров КРС. Стоксовые, антистоксовые, релеевские линии. Правила отбора. Правило альтернативного запрета. Степень деполяризации линии в спектре КРС, её зависимость от симметрии молекулы и колебания.

ИК – и КРС – спектроскопия – взаимно дополняющие методы исследования строения молекул.

#### 3.1.4. Вращательная спектроскопия.

Условия применения микроволновой спектроскопии. Модель жёсткого ротатора. Момент инерции. Уравнение энергии вращательного уровня.

Вращательное квантовое число. Набор энергетических состояний. Правила отбора. Вращательная постоянная. Вид вращательного спектра двухатомной молекулы. Нежесткий ротатор. Постоянная центробежного растяжения, её связь с силовой постоянной связи.

Вращательные спектры многоатомных молекул. Линейные молекулы. Молекулы типа сферического, симметричного, асимметричного волчка. Расчет энергетических состояний симметричного волчка. Понятие эффекта Штарка.

#### 3.1.5. Колебательно-вращательная спектроскопия.

Параллельные и перпендикулярные колебания многоатомных молекул. Колебательно-вращательные уровни, их энергетическая диаграмма. Правила отбора. Структура P, Q, R- ветвей в спектрах молекул различной симметрии.

3.1.6. Рефрактометрия. Изучается самостоятельно по пособию, монографиям.

Понятие показателя преломления света. Относительный, абсолютный показатель преломления. Зависимость от плотности, поляризуемости молекулы, от температуры, давления, состава растворов, длины волны света. Относительная, средняя, удельная дисперсия.

Принципиальная схема рефрактометра типа Аббе.

Удельная и молярная рефракции. Групповые, связевые, атомные рефракции, структурные инкременты. Вычисление рефракции по аддитивной схеме. Экзальтация молекулярной рефракции. Определение структуры органических соединений по молекулярной рефракции и дисперсии. Вычисление рефракции растворенного вещества.

#### 3.1.7. Спектроскопия в радиочастотной области.

Метод электронного парамагнитного резонанса Спиновый и магнитный моменты электрона. Эффект Зеемана для неспаренного электрона. Элементарный магнитный резонанс. Основное уравнение ЭПР, правила отбора

и условия получения спектров ЭПР. Параметры спектров ЭПР. Сверхтонкое взаимодействие и его проявление в спектре ЭПР.

Приложение метода ЭПР в химии. Идентификация и определение концентрации парамагнитных молекул, изучение механизма и кинетики химических реакций.

Метод ядерного магнитного резонанса. Физические основы метода. Условие ядерного магнитного резонанса. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие ядер. Анализ спектров ЯМР.

Протонный магнитный резонанс и его применение в органической химии, достоинства и недостатки метода.

ЯМР других магнитных ядер. Блок-схема спектрометра ЯМР.

### 3.1.8. Метод ядерного гамма-резонанса.

Эффект Мессбауэра. Допплеровское уширение линий и энергия отдачи. Получение гамма-резонансных спектров. Возможности применения гамма-резонансной спектроскопии в химии.

### 3.1.9. Масс-спектрометрия.

Физические основы метода. Принципиальная схема масс-спектрометра. Методы ионизации. Типы ионов в масс-спектрах, разделение и регистрация ионов. Ионная область и разрешающая способность масс-спектрометра, применение метода. Идентификация веществ. Проблемы расшифровки спектров. Корреляция между молекулярной структурой и масс-спектрами. Измерение потенциалов появления ионов и определения потенциалов ионизации и энергии разрыва связей. Количественный анализ, применение ЭВМ.

### 3.1.10. Спектроскопия в области рентгеновского излучения.

Схема возникновения фотоэлектронной эмиссии в результате поглощения вакуумного ультрафиолета или рентгеновского излучения в изолированной молекуле в твердом теле. РФЛА и оже-спектроскопия. Правила отбора. Возможности УФЭС, РФЭС и РФЛА. Количественный элементный анализ. Химический сдвиг в ФЭС и установление структуры молекул. Особенности эксперимента. Достоинства и недостатки метода.

## 3.2. СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА.

3.2.1. Электронная спектроскопия поглощения	6 часов
3.2.2. Инфракрасная спектроскопия поглощения	6
3.2.3. ЭПР – спектроскопия	4
3.2.4. Рефрактометрия	6
3.2.5. Методы анализа сложных спектров ЭПР	2
3.2.6. Методы анализа спектров ЯМР	2
3.2.7. Расшифровка масс-спектров	2
3.2.8. Проведение коллоквиума с решением контрольных задач	6
Всего	34 часа

## 4. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

### 4.1. Основная литература

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2006.
2. Физические методы исследования неорганических веществ. Под ред. Никольского А.Б. – М.: Академия, 2006.

### 4.2. Дополнительная литература

3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. – М.: Высш. шк., 1987.
3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. резонансные и электрооптические методы. – М.: Высш. шк., 1989.
4. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1, т. 2. – М.: Мир, 1981.
5. Иоффе Б.Б., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. – М.: Высш. шк., 1984.
6. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971.
7. Бенуэл К. основы молекулярной спектроскопии. – М.:, 1985.
8. Уитли П. Определение молекулярной структуры. – М.: Мир, 1970.
9. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение и реакционная способность. – М.: Химия, 1987.
10. Каррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. – М.: Мир, 1970.
11. Ионин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР – спектроскопия в органической химии. – Л.: Химия, 1967.
12. Тюлин В.И. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
13. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1974.
14. Блюмих Б. Основы ЯМР. – М.: Техносфера, 2007.

### 4.3. Методические материалы

Кукушкина И.И. «Инфракрасная спектроскопия» ч.1, ч.II	1995.
«Электронная спектроскопия» ч.1, ч.II	1987.
«Рефрактометрия»	1979.
Хисамов Б.А. «ЭПР- спектроскопия»	1989.

## 5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ



## 5.1. Вопросы для самостоятельной работы и контрольных работ.

### 5.1.1. Электронная спектроскопия.

1. В каких координатах необходимо представить спектр с исчерпывающей информацией?
2. Каковы общие принципы допущения метода МО ЛКАО?
3. Каким образом классифицируются МО?
4. На каком основании в некоторых учебниках приводятся укороченные энергетические диаграммы МО органических соединений?
5. Приведите примеры соединений, в ЭСП которых проявляются бато- и гипсохромное смещения полос?
6. Как с позиции теории МО ЛКАО объяснить концепцию хромофорного и аукохромного влияния на поглощения излучения?
7. Объясните различия энергетических диаграмм МО октаэдрических комплексов, рассчитанных:
  - а) с учётом лишь сигма-связей металл-лиганд;
  - б) с учётом и сигма- и пи-связей металл-лиганд.
8. какие результаты квантово-механического расчёта используются для предсказания спектров сложных молекул?
9. Какие факторы влияют на значение молярного коэффициента экстинкции?
10. Орбитали каких атомов в комплексных соединениях рассматриваются в ТКП? Нарисуйте эти орбитали.
11. Объясните тот факт, что спектр многоатомной молекулы имеет несколько полос, а не одну.
12. Вычислите концентрации компонентов растворов, имея данные о поглощении этих растворов, их компонентов при длинах волн 338 и 368 нм. Толщина кюветы 1 см. Концентрация растворов компонента 1 и компонента 2 одинаковы –  $5,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

№ раствора	1	2	3	4	5	комп. 1	комп. 2
$D^{338}$	0,529	0,575	0,600	0,624	0,665	0,467	0,732
$D^{368}$	0,708	0,651	0,606	0,561	0,508	0,804	0,409

### 5.1.2. Колебательная спектроскопия.

1. Каков результат рассмотрения модели гармонического осциллятора с позиции классической механики?
2. Какие характеристики двухатомной молекулы влияют на чистоту ее колебания? Напишите уравнение этой зависимости.
3. Каков результат рассмотрения модели гармонического осциллятора с позиции квантовой механики?
4. Каков результат рассмотрения модели ангармонического осциллятора с позиции квантовой механики?

5. Предскажите и сравните ИК-спектры гармонического и ангармонического осцилляторов.
6. Справедливо ли утверждение «чем больше частота колебательного перехода, тем больше его интенсивность»?
7. В чем заключается различие понятий «нормальная координата» и «естественная координата»?
8. Чем вызвана необходимость введения понятия нормальной координаты многоатомной молекулы?
9. Объясните, почему для молекул  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$  и других гомоядерных двухатомных молекул не удаётся зарегистрировать ИК- спектр?
10. Какие классификации нормальных колебаний Вам известны? Приведите примеры.
11. Приведите примеры и сравните частоты колебаний разной формы у одной и той же группы атомов.
12. Какие факторы влияют на частоту и интенсивность полосы поглощения определённой группы атомов?

### Задачи

1. Рассчитать максимальное отклонение атомов от равновесного расстояния в молекуле  $\text{HBr}$ , находящейся в первом возбуждённом колебательном состоянии. Силовая постоянная – 408 н/м,  $r_e = 1,414 \text{ \AA}$ .  
 Ответ: 0,19  $\text{ \AA}$ .
2. В спектре поглощения газообразного  $\text{P}_2$  имеются полосы 774,8 и 154  $\text{ см}^{-1}$ . Определите частоту колебания гармонического осциллятора  $\text{P}_2$ , коэффициент ангармоничности.  
 Ответ: 780,4  $\text{ см}^{-1}$ ,  $3,59 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .
3. Колебательные волновые числа молекул  $\text{HC1}$ ,  $\text{DC1}$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{ND}$  для основного состояния равны: 2885, 1990, 2990, 3627  $\text{ см}^{-1}$ . Вычислить изменение энергии в кДж/моль в реакции  $\text{HC1} + \text{D}_2 = \text{DC1} + \text{ND}$ . Выделяется или поглощается энергия?  
 Ответ: выделяется 1,54 кДж/моль.
4. Основываясь на правиле отбора, связанном с изменением при колебании дипольного момента молекулы, выясните, будут ли проявляться в ИК-спектре  $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$ ,  $\delta$  - колебания молекул: парадихлорбензола, формальдегида, перекиси водорода, цис- и транс - дихлорэтилена?
5. Пользуясь распределением Больцмана, вычислите отношение заселенностей колебательных уровней с  $v = 0$  и  $v = 1$  для молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{K}_2$ , если основные частоты их колебаний равны 4401  $\text{ см}^{-1}$  и 92  $\text{ см}^{-1}$ . Температура 298 К.  
 Ответ:  $\text{H}_2$  -  $1,67 \cdot 10^9$ ;  $\text{K}_2$  - 1,56.

### Колебательно-вращательная спектроскопия.

1. Какие из представленных молекул –  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  можно исследовать методами вращательной и колебательно-вращательной спектроскопии?
2. Вычислите и нарисуйте энергетическую диаграмму вращательных уровней, в которой вращательное квантовое число равно 0, 1, 2, 3, 4.
3. Объясните факт наличия большого числа линий и прохождение интенсивности их через максимум во вращательном спектре.
4. Докажите, что симметричного волчка один момент инерции отличается от двух других одинаковых моментов инерции.
5. Имеются ли различия в колебательно-вращательных спектрах молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCN}$ ? Ответ обоснуйте.
6. У молекул  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  имеется по 3 основных колебания, некоторые из них видны одновременно в ИК и КР – спектрах. Полосы  $\text{N}_2\text{O}$  имеют простой PR – контур, полосы  $\text{NO}_2$  – сложную вращательную структуру. Каково строение молекул?

### Задачи

1. Вычислите число оборотов в секунду, которое совершает молекула  $\text{BrF}$  с моментом инерции  $7,837 \cdot 10^{-46}$  кг м<sup>2</sup>, когда она находится в состоянии с разными J: 0; 1; 10.  
 Ответы:  $0$ ;  $3,02 \cdot 10^{10}$ ;  $2,24 \cdot 10^{11}$  с<sup>-1</sup>.
2. Вращательная постоянная  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  равна  $10,5909$  см<sup>-1</sup>. Чему она равна для  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  и  $\text{D}^{35}\text{Cl}$ ?  
 Ответы:  $10,5739$  и  $5,4460$  см<sup>-1</sup>
3. Для молекулы  $\text{HCl}$  вращательная постоянная равна  $10,593$  см<sup>-1</sup>, постоянная центробежного растяжения –  $5,3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>. Вычислите частоту колебания и силовую постоянную связи.  
 Ответы:  $\nu_0 = 2995$  см<sup>-1</sup>;  $k = 516$  н/м.
4. Что можно сказать о структуре молекулы  $\text{A}_2\text{B}_2$ , если ИК – и КР – спектры имеют характеристики:

$\nu$ , см <sup>-1</sup>	3374	3287	1973	729	612
--------------------------	------	------	------	-----	-----

ИК- спектр	-	Сильная PR-ветви	-	Сильная, PQR- ветви	-
КР - спектр	Сильная	-	Сильная	-	слабая

### Рефрактометрия

- Какие из приведённых ниже выражений относятся к абсолютному показателю преломления, какие – к относительному?
  - отношение синуса угла падения луча в первой среде к синусу угла падения во второй среде;
  - отношение угла падения луча во второй среде к углу падения в первой среде;
  - отношение абсолютного показателя преломления 2-го вещества к абсолютному показателю преломления 1-го вещества;
  - отношение скорости света в пустоте к скорости света в веществе;
  - отношение скорости света в первой среде к скорости света во второй среде;
  - произведение показателя преломления воздуха и показателя преломления вещества, измеренного по отношению к воздуху.
  - произведение 1,00027 и измеренного показателя преломления исследуемого вещества.
- Зависимость показателя преломления от длины волны называют:
  - рефракцией;
  - дисперсией
  - экзальтацией
  - поляризацией
  - аномалией
  - поляризуемостью.
- Каковы причины наличия экзальтации молекулярной рефракции?
  - сопряжение связей в молекуле;
  - усреднение результатов расчёта по аддитивной схеме;
  - ошибка эксперимента;
  - наличие нециклической сопряжённой системы у молекулы, конденсированных колец, сопряженных колец.
- В каких случаях зависимость показателя преломления от состава раствора прямолинейна?
  - для идеальных растворов, если измерялся  $n_c$  или  $n_F$ ;
  - для неокрашенных растворов;

- в) для идеальных растворов, если состав раствора выражен в объёмных долях или процентах;
- г) для смесей жидкостей, кипящих при близких температурах.
5. Одинаково ли значение молекулярной рефракции одного и того же вещества, вычисленное и по  $n_c$  и по  $n_F$ ?
- а) одинаково;
- б)  $R_c$  больше  $R_F$ , т.к. F – лучи поглощаются веществом;
- в)  $R_c$  меньше  $R_F$ , т.к. для C- лучей связевые рефракции меньше;
- г)  $R_c$  больше  $R_F$ , имеем дело с аномальной дисперсией.
6. Что называют молекулярной дисперсией, обладает ли она свойством аддитивности?
- а) неаддитивное отклонение теоретически вычисленной молекулярной рефракции для 20° С от экспериментальной;
- б) разность молекулярных рефракций для двух длин волн; аддитивна, т.к. это разность аддитивных величин;
- в) произведение удельной дисперсии и молярной массы; аддитивно;
- г) разность показателей преломления, вычисленная по дисперсионным формулам; аддитивна;
7. Каким образом можно получить сведения о молекулярной рефракции твёрдого вещества?
- а) измерить показатель преломления, вычислить рефракцию;
- б) для твёрдых веществ показатель преломления практически определить нельзя;
- в) растворить вещество, измерить  $n_x$  раствора и, используя свойство аддитивности удельной рефракции раствора, зная концентрацию его, вычислить удельную рефракцию растворённого вещества, затем молекулярную;
- г) по показателю преломления раствора и плотности твёрдого вещества рассчитываем молекулярную рефракцию, из которой вычтем молекулярную рефракцию растворителя.

### Задачи

1. Определите структурную формулу соединений по данным:

	Брутто-формула	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$n_D$
1.	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	20	1,0820	1,3902
2.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	20	1,0978	1,6105
3.	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	20	0,9010	1,3726
4.	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	20	0,9587	1,3979

5.	$C_8H_8O$	20	1,0281	1,5340
6.	$C_{14}H_{10}O_3$	20	1,1989	1,5767
7.	$C_6H_{12}O$	20	0,7792	1,4029
8.	$C_4H_6O$	17	0,8557	1,4384
9.	$C_6H_{10}$	20	0,6880	1,4010
10.	$C_6H_{10}O$	15	0,8470	1,4212
11.	$C_4H_4O$	20	0,9086	$n_c$ 1,4070
12.	$C_3H_6O$	20	0,7912	$n_c$ 1,3567
13.	$C_3H_6O$	20	0,8066	$n_F$ 1,3682

2. По известным  $R_D$  соединений определите структурные формулы:

	$C_8H_8O_2$	$C_8H_8O$	$C_4H_{10}S$	$C_4H_{10}O_4S$
$R_D$	37,80	37,55	28,59	31,74 $cm^3/моль$

3. Какие инкременты строения (двойные связи, кольца) имеют соединения:

	Брутто-формула	$t, ^\circ C$	$d, г/см^3$	$n_D$
1.	$C_6H_{10}$	22	0,8081	1,4451
2.	$C_6H_9Br$	20	1,3901	1,5134
3.	$C_6H_{11}OBr$	16	1,5063	1,5417
4.	$C_4H_{16}Cl_2$	20	1,1591	1,4724

4. К какому классу относятся углеводороды, имеющие данные:

	$t, ^\circ C$	$n_D$	$n_c$	$n_F$	Т. кип. $^\circ C$
1.	20	1,4122	1,4096	1,4191	73
2.	20	1,5334	1,5278	1,5481	164

### ЭПР – спектроскопия

1. Сколько пиков со сверхтонкой структурой можно ожидать вследствие делокализации неспаренного электрона в катионе дибензолхрома между кольцами?

2. Предскажите спектр ион-радикала хлорбензола при условии, что разрешены все сверхтонкие линии.

15. Для какого бимолекулярного процесса – с константой скорости  $10^7$  или  $10^{10}$  – уширение линии при прочих равных условиях будет больше?

3. Сколько линий можно ожидать в спектре гипотетической молекулы  $\text{SCl}_3$  (для  $\text{S } I = 0$ , для  $\text{Cl } I = 3/2$ )?
4. Предскажите число спектральных линий для:
  - а)  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
  - б)  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

Объясните, как должны проявляться в этих примерах расщепление в нулевом поле и крамерово вырождение.

### Метод ЯМР

1. В гипотетическом парамагнитном комплексе  $\text{M}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  спектроскопически не обнаружено примесей вещества  $\text{M}(\text{en})_2\text{ClH}_2\text{O}^+$ . Как установить, не происходит ли быстрое образование такой примеси, подвергающейся ещё более быстрому превращению по реакции
 
$$\text{M}(\text{en})_2\text{ClH}_2\text{O}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{M}(\text{en})_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}?$$
2. В отсутствие какого-либо обмена два пика А-Н и В-Н отстоят друг от друга в спектре ЯМР на 250 гц. При комнатной температуре происходит обмен и пики отстоят друг от друга на 25 гц. Время спин-решеточной релаксации А-Н и В-Н велико, и оба соединения представлены в одинаковых концентрациях (0,2 М). вычислите время жизни протона у А и отсюда найдите константу скорости обмена (укажите единицы).
3. В данном соединении  $\text{MF}_4$  (для  $\text{M } I = 1/2$ ) значение  $J_{\text{M-F}}$  равно 150 гц. В отсутствие химического обмена сигналы  $\text{F}^-$  и  $\text{M-F}$  отстоят друг от друга на 400 гц. При комнатной температуре  $\text{F}^-$  и  $\text{MF}_4$  обмениваются с такой скоростью, что тонкая структура начинает исчезать. Предположив наличие одинаковых концентраций  $\text{M-F}$  и  $\text{F}^-$  и отсутствие стабильных промежуточных веществ, вычислите  $\tau'$  для  $\text{F}$ . Каким должно быть расстояние между пиками  $\text{MF}$  и  $\text{F}^-$  при этих условиях?
4. Спектр тетрагидрофурана  $(\text{CH}_2)_4\text{O}$  является сложным и относится к типу  $\text{A}_2\text{B}_2$ . Объясните, как можно использовать метод двойного резонанса для интерпретации этого спектра.

15

5. Определите число изомеров циклических соединений с формулой  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_4$  и предскажите спектр резонанса фосфора для каждого из них (в предположении, что  $\Delta > J$ ,  $J_{\text{P-H}}$  мало и можно пренебречь  $J_{\text{P-H}}$  для атомов фосфора, не связанных с метильными группами.).
6. В каком из спектров и почему пик ЯМР-  $\text{N}^{14}$  должен быть уже – в  $\text{NH}_3$  или  $\text{NH}_4^+$ ? (Для  $\text{N}^{14} I = 1$ ).

7. Как должен выглядеть спектр ЯМР  $\text{PF}_5$  при следующих условиях ( $\Delta_{\text{F(a)}-\text{F(b)}} > J_{\text{F(a)}-\text{F(b)}}$ ):
- при очень медленном обмене фтора;
  - при быстром межмолекулярном обмене фтора;
  - при быстром внутримолекулярном обмене фтора.

### Масс-спектрометрия

- В чём состоит фокусирующее действие магнитного поля анализатора в масс-спектрометре?
- Что называется разрешающей силой масс-спектрометра и чем она определяется? Каковы пути её увеличения?
- Что называется чувствительностью масс-спектрометра и чем она определяется? Каковы пути её увеличения?
- На чём основана идентификация ионов в масс-спектре?
- Как устанавливается брутто-формула вещества?
- приведите примеры закономерностей диссоциативной ионизации органических соединений.
- как определяются потенциалы ионизации молекул? Почему при фотоионизации точность определения потенциалов ионизации наивысшая?
- В чём состоит различие вертикальных и адиабатических потенциалов ионизации?
- Как определяются энергии разрыва химических связей? Какие данные нужны для их определения?

### ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ

- 5.2.1. Термодинамический масс-спектрометрический эксперимент.
- 5.2.2. Методы исследования ион-молекулярных реакций.
- 5.2.3. Спектроскопия ион-циклотронного резонанса.
- 5.2.4. Рефрактометрия.
- 5.2.5.  $\gamma$  – резонансная спектроскопия
- 5.2.6. Метод электрического резонанса.
- 5.2.7. Теоретические основы и области применения ЭПР – спектроскопии.
- 5.2.8. Теоретические основы и области применения метода ЯМР.
- 5.2.9. Сравнительные характеристики методов UV-VIS - и ИК – спектроскопии.
- 5.2.10. Теоретические основы области применения оже - спектроскопии.