

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Российский университет дружбы народов»*

Факультет физико-математических и естественных наук

Рекомендовано МССН
по направлению 04.00.00 «Химия»

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Рекомендуется для направления подготовки

04.04.01 «ХИМИЯ»

Направленность программы (профиль)

«ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ»

1. Цели и задачи дисциплины:

Основной целью курса является ознакомление учащихся с основами спектроскопических методов: колебательной, электронной рентгено- и фотоэлектронной спектроскопией. Совокупность спектроскопических методов является необходимой в подготовке современного специалиста в химии. Это обусловлено повсеместным применением этих методов в научных исследованиях, на производстве и в преподавании. В данном курсе перечисленным выше методам уделяется внимание с точки зрения эффективного их применения в анализе неорганических объектов.

2. Место дисциплины в структуре ОП ВО:

Дисциплина «Спектральные методы в неорганической химии» относится к вариативной части блока 1 учебного плана по направлению 04.04.01 и является дисциплиной модуля 2 по выбору.

В таблице № 1 приведены предшествующие и последующие дисциплины, направленные на формирование компетенций дисциплины в соответствии с матрицей компетенций ОП ВО.

Таблица № 1

Предшествующие и последующие дисциплины, направленные на формирование компетенций

№ п/п	Шифр и наименование компетенции	Предшествующие дисциплины	Последующие дисциплины
Универсальные компетенции			
УК-6	Способен определить и реализовать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки		Актуальные задачи современной химии Резонансные методы в химии Электрохимические методы исследования Рентгендифракционные методы в неорганической химии Физические методы исследования веществ и материалов Физико-химический анализ Методика преподавания химии в вузе Применение ПО в неорганическом эксперименте Термоаналитические методы в химии Химия твердого тела Бионеорганическая химия НИР Преддипломная практика Экспериментальные методы исследования в химии
Профессиональные компетенции			
М-ПК-1-н	Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в выбранной области химии, химической технологии или смежных с химией науках		Резонансные методы в химии Электрохимические методы исследования Рентгендифракционные методы в неорганической химии Физические методы исследования веществ и материалов Физико-химический анализ Методика преподавания химии в

		вузе Применение ПО в неорганическом эксперименте Термоаналитические методы в химии Химия твердого тела Бионеорганическая химия НИР Преддипломная практика Экспериментальные методы исследования в химии
М-ПК-2-н Способен проводить патентно-информационные исследования в выбранной области химии и/или смежных наук		Резонансные методы в химии Электрохимические методы исследования Рентгендифракционные методы в неорганической химии Физические методы исследования веществ и материалов Физико-химический анализ Методика преподавания химии в вузе Применение ПО в неорганическом эксперименте Термоаналитические методы в химии Химия твердого тела Бионеорганическая химия НИР Преддипломная практика Экспериментальные методы исследования в химии

3. Требования к результатам освоения дисциплины:

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

Формируемые компетенции

Компетенции	Название компетенции	Составляющие компетенции
УК-6	Способен определить и реализовать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки	УК-6.1. Оценивает свои ресурсы и их пределы (личностные, ситуативные, временные), оптимально их использует для успешного выполнения порученного задания. УК-6.2. Определяет приоритеты профессионального роста и способы совершенствования собственной деятельности на основе самооценки по выбранным критериям; УК-6.3. Выстраивает гибкую профессиональную траекторию, используя инструменты непрерывного образования, с учетом накопленного опыта профессиональной деятельности и динамично изменяющихся требований рынка труда
М-ПК-1-н	Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в выбранной области химии, химической технологии или смежных с химией науках	М-ПК-1-н-1. Составляет общий план исследования и детальные планы отдельных стадий, М-ПК-1-н-2. Выбирает экспериментальные и расчетно-теоретические методы решения поставленной задачи исходя из имеющихся материальных и временных ресурсов

М-ПК-2-н	Способен проводить патентно-информационные исследования в выбранной области химии и/или смежных наук	М-ПК-2-н-1. Проводит поиск специализированной информации в патентно-информационных базах данных М-ПК-2-н-2. Анализирует и обобщает результаты патентного поиска по тематике проекта в выбранной области химии (химической технологии)
----------	--	--

В результате изучения дисциплины студент должен:

Знать: основы методов молекулярной спектроскопии: колебательной, электронной, рентгено-электронной; применение их в неорганической химии; технику и методики спектрального эксперимента.

Уметь: ориентироваться в возможностях и ограничениях различных спектральных методов и выбирать рациональные методы исследования изучаемых объектов; анализировать и интерпретировать спектры неорганических и комплексных соединений.

Владеть: методиками подготовки образцов для спектральных исследований, обработки и анализа спектров компетенции.

4. Объем дисциплины и виды учебной работы

Общая трудоемкость дисциплины составляет **4** зачетных единиц.

Вид учебной работы	Всего часов	Модули			
		I			
Аудиторные занятия (всего)	54	54			
В том числе:					
<i>Лекции</i>	27	27			
<i>Практические занятия (ПЗ)</i>					
<i>Семинары (С)</i>					
<i>Лабораторные работы (ЛР)</i>	27	27			
Самостоятельная работа (всего)	90	90			
Общая трудоемкость	час.	144	144		
	зач. ед.	4	4		

5. Содержание дисциплины

5.1. Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)
1.	Введение в молекулярную спектроскопию	Предмет и метод молекулярной спектроскопии. Энергия молекулы. Электромагнитный спектр, основные характеристики. Сущность взаимодействия излучения с веществом. Классификация квантовых переходов по энергии и физическим процессам. Необходимые условия получения спектра. Преобразования симметрии. Элементы и операции симметрии, точечные группы симметрии, неприводимые

		представления. Приводимые представления и их разложение.
2.	Электронная спектроскопия	<p>Природа электронных спектров многоатомных молекул. Спектры поглощения и спектры люминесценции. Электронное состояние молекул. Условия возникновения спектра. Правила отбора. Классификация электронных переходов.</p> <p>Многоэлектронные атомы (ионы). Атомные термы. Теория кристаллического поля. Закономерности расщепления АО в кристаллических полях разной симметрии и силы. Диаграммы Орбиталя, Танабе-Сугано. Электронные спектры комплексов d-элементов. Теория поля лигандов. Полосы переноса заряда.</p> <p>Идентификация веществ. Установление связей между строением веществ и параметрами ЭСП. Исследование процесса комплексообразования, определение состава комплексов и их констант образования. Изучение кинетики химических реакций. Качественный и количественный анализ многокомпонентных смесей.</p> <p>Спектрофотометры и их принцип действия. Подготовка образцов и запись спектров. Обработка экспериментальных спектров, определение параметров спектров.</p>
3.	Колебательная спектроскопия	<p>Колебания многоатомных молекул. Условия появления инфракрасных (ИК) спектров и спектров комбинационного рассеяния (КР). Нормальные колебания. Симметрия нормальных колебаний и правила отбора. Классификация колебательных полос. Характеристичность колебаний и структурно-групповой анализ. Изотопозамещение.</p> <p>Особенности колебательных спектров неорганических молекул и ионов; координационных соединений, содержащих неорганические и органические лиганды.</p> <p>Идентификация веществ. Установление строения молекул. Изучение комплексообразования. Определение скоростей реакций.</p> <p>Современные спектрофотометры, их принципиальное устройство. Растворители и вещества, используемые в ИК и КР спектроскопии. Методы приготовления образцов.</p>
4	Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия (РЭС И ФЭС)	<p>Физические основы метода. Химические сдвиги и ширина линий основных уровней. Форма валентных полос. Мультиплетное расщепление основных уровней. Интенсивность РЭ- и ФЭ-спектров. Факторы, влияющие на химические сдвиги РЭС и ФЭС. Применение РЭ- и ФЭ-спектроскопии в неорганической и координационной химии.</p> <p>Принципы действия спектрометров. Методика приготовления образцов. Обработка РЭС. Расшифровка спектров.</p>

5.2. Разделы дисциплин и виды занятий

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Лекц.	Практ. зан.	Лаб. зан.	Сем ин	СРС	Всего час.
1.	Введение в спектроскопию	4		2		10	16
2.	Электронная спектроскопия	8		10		24	50
3.	Колебательная спектроскопия	8		15		24	54
4.	Ионизационная спектроскопия	7				8	14
	Всего	27		27		90	144

6. Лабораторный практикум

№ раздела в	Наименование лабораторных работ	Трудоемкость (час.)
1	Симметрия молекул. Точечные группы. Приводимые представления. Разложение приводимых представлений.	1
1	Электронное строение молекулы формальдегида. Электронные переходы и их симметрия. Отнесение полос в ЭСП формальдегида.	1
1	Определение точечных групп молекул. Спектрофотометры и их принцип действия.	1
1	Подготовка образцов и запись спектров. Обработка экспериментальных спектров.	1
2	Атомные термы основного и возбужденных состояний	2
2	Анализ ЭСП комплексов d-элементов с использованием диаграмм Орбела и Танабе-Сугано.	2
2	Определение состава и устойчивости комплексов по ЭСП.	2
2	Принципы действия ИК и КР спектрометров. Метод НПВО.	2
2	Растворители и вещества, используемые в ИК и КР спектроскопии. Методы приготовления образцов. Обработка ИК спектров	2
3	Расчет числа и симметрии нормальных колебаний. Корреляционные диаграммы. Отнесение полос в ИК спектрах.	3
3	Идентификация неорганических веществ по ИК и КР спектрам. Расчет числа полос и их симметрии в колебательных спектрах.	3
3	Идентификация координационных соединений по ИК спектрам.	3
3	Определение строения неорганических веществ по ИК спектрам.	3
3	Определение строения координационных соединений по ИК спектрам.	3
	Всего	27

7. Практические занятия (семинары) не предусмотрены учебным планом

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины: лекционная аудитория с аппаратурой для демонстрации иллюстративного материала; лаборатория для проведения научно-исследовательских работ со спектрофотометром CARY 50, Центр коллективного пользования физмата с ИК спектрометром Nicolet, дисплейный зал с компьютерами для проведения вычислений и обработки результатов измерений и использования информационных систем.

9. Информационное обеспечение дисциплины

а) программное обеспечение

Программа корпоративного лицензирования (Microsoft Subscription) Enrollment for Education Solutions (EES)

б) базы данных, информационно-справочные и поисковые системы

НАЗВАНИЕ РЕСУРСА	ОПИСАНИЕ РЕСУРСА	АДРЕС ДОСТУПА
eLIBRARY	Крупнейшая в России электронная библиотека научных публикаций, обладающая богатыми возможностями поиска и получения информации.	http://elibrary.ru
en.edu.ru	Портал является составной частью федерального портала "Российское образование". Содержит ресурсы и ссылки на ресурсы по естественно-научным дисциплинам (физика, химия и биология)	http://www.en.edu.ru/
ChemNet	Химическая информационная сеть. Информация о химических факультетах, вузах, ассоциациях. Электронная библиотека. Базы данных по химии..	http://www.chem.msu.su/
Chemport.ru -	Химический портал. Новости химии, работа для химиков, форум и др. материалы.	http://www.chemport.ru
elementy.ru	Портал о фундаментальной науке	http://www.elementy.ru .
NIST Chemistry WebBook	База данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений.	http://webbook.nist.gov/chemistry/
XuMuk.ru	сайт о химии для химиков. Химическая энциклопедия, фармацевтические справочники, методики синтеза и другие полезные материалы он-лайн	http://www.xumuk.ru/
ChemInfo	Каталог химических информационных ресурсов (англ.) Сайт создан для того, чтобы помочь в поиске химической информации в Интернете (Indiana University) From this webpage you will be able to try many applications using the open source project Visualizer	www.cheminfo.org .
Spectroscopy Now	Сайт для химиков-спектроскопистов. Содержит обширные базы данных спектров, программы идентификации соединений и много других интересных ресурсов (англ.).	http://www.spectroscopynow.com
AIST Spectral Database for Organic Compounds SDBS	База данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония.	http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi

10. Учебно-методическое обеспечение дисциплины:

а) основная литература

1. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1-2. М.: Мир, 1981. <http://bookre.org/reader?file=662451>
2. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. - М., Мир, 2003. М.: Мир, 2006. <http://bookre.org/reader?file=579790>

б) дополнительная литература

1. Пентин Ю.А, Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир: БИНОМ. Лаб. Знаний, 2008. http://er.semgu.kz/ebooks/ebook_722
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М., Мир, 1987, ч.1, 491 с., ч.2, 443 с. <http://bookre.org/reader?file=1504300&pg=343>
3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991. <http://bookre.org/reader?file=476999&pg=2>
4. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. - М: Химия, 1984.
5. Фотоэлектронная спектроскопия; <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4905.html>
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрии и спектрофотометрическим методам анализа. Л, Химия, 1972. <http://bookre.org/reader?file=436829>

11. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)

Представлены на сайте <http://esystem.pfur.ru/course/view.php?id=5760>

Например:

Обработка электронных спектров поглощения

Образец _____, растворитель _____, концентрация $C_x = 2,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л
Прибор _____, диапазон длин волн, толщина кюветы $l = 0,10$ см

№ п.п	$\lambda_{\text{макс}} \pm$, нм	$\tilde{\nu}_{\text{макс}} \pm$, см ⁻¹	$A \pm$	$\epsilon \pm$, моль ⁻¹ л см ⁻¹
1	250 ± 1		$1,25 \pm 0,01$	$(6,2 \pm 0,7) \cdot 10^3$
2				

$$\epsilon = \frac{A}{C \cdot l} = \frac{1,25}{2,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,10} = 6250 = 6,2 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$$

Рассчитываем относительные погрешности определения оптической плотности, концентрации и толщины кюветы

$$E_r(A) = \frac{E_a(A)}{A} = \frac{0,01}{1,25} = 0,008 \quad E_r(C) = \frac{E_a(C)}{C} = \frac{0,01 \cdot 10^{-3}}{2,00 \cdot 10^{-3}} = 0,005$$

$$E_r(l) = \frac{E_a(l)}{l} = \frac{0,01}{0,10} = 0,1$$

Рассчитываем относительную погрешность определения молярного коэффициента поглощения

$$E_r(\epsilon) = E_r(A) + E_r(C) + E_r(l) = 0,008 + 0,005 + 0,1 = 0,11$$

Рассчитываем абсолютную погрешность определения молярного коэффициента поглощения

$$E_a(\epsilon) = \epsilon E_r(\epsilon) = 6,2 \cdot 10^3 \cdot 0,11 = 0,68 \cdot 10^3 \quad \epsilon = (6,2 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{250 \cdot 10^{-7}} = 40000 = 4,00 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$$

$$E_n(\lambda) = 1 \text{ нм} \quad \begin{aligned} \lambda_{\text{макс}} &= 250+1=251 \text{ нм} \\ \lambda_{\text{мин}} &= 250-1=249 \text{ нм} \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{мин}} = \frac{1}{\lambda_{\text{макс}}} = \frac{1}{251 \cdot 10^{-7}} = 3,98 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{макс}} = \frac{1}{\lambda_{\text{мин}}} = \frac{1}{249 \cdot 10^{-7}} = 4,02 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = (4,00 \pm 0,02) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$$

Получение полных представлений

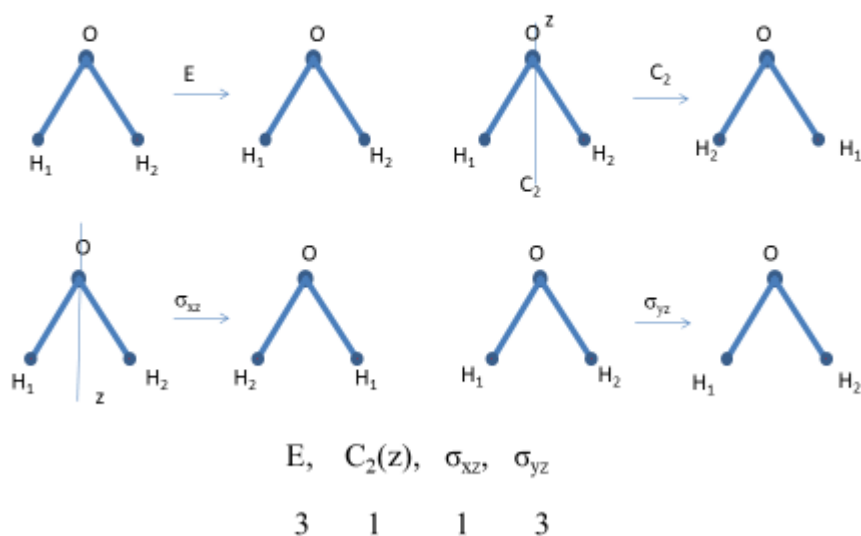
Вектор (или часть базиса) не меняется при операции симметрии – характер представления +1.

Вектор (или часть базиса) меняет направление при операции симметрии – характер представления -1.

Вектор (или часть базиса) меняет положение при операции симметрии – характер представления 0.

В качестве **базиса** можно использовать атомы (точки), координаты атомов (точек), векторы, связи, волновые функции (АО, МО).

Пример: молекула H_2O , точечная группа C_{2v}
а) базис – атомы (точки)



Разложение полного (приводимого) представления на неприводимые представления

Характер приводимого представления равен сумме характеров неприводимых представлений.

Любое представление группы можно разложить на неприводимые представления этой группы.

$$n_i = 1/h \sum g \chi_i(R) \chi_i(R)$$

n_i – размер вклада i -го неприводимого представления (целое число или 0)

R – операция симметрии;

h – порядок группы (общее число операций симметрии в точечной группе);

g – число элементов в классе (например, $3 C_2 \rightarrow g = 3$);

$\chi_i(R)$ – характер неприводимого представления операции R ;

$\chi_i(R)$ – характер аналогичной операции (R) в приводимом представлении

*Пример: Молекула H₂O, точечная группа C_{2v},
базис – 2 σ-МО*

	E,	C ₂ (z),	σ _{xz} ,	σ _{yz}
полное представление	2	0	0	2
неприводимое представление A ₁	1	1	1	1
$n(A_1) = 1/4 (2 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 2 \cdot 1) = 1$				

	E,	C ₂ (z),	σ _{xz} ,	σ _{yz}
полное представление	2	0	0	2
неприводимое представление A ₂	1	1	-1	-1
$n(A_2) = 1/4 (2 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot (-1) + 2 \cdot (-1)) = 0$				

$$\Gamma = A_1 + B_2$$

Определение типов симметрии колебаний

$$\chi(E) = 3N - 6$$

$$\chi(C_n^k) = (N_C - 2)(1 + 2 \cos \frac{2\pi}{n} k)$$

$$\chi(S_n^k) = N_S(-1 + 2 \cos \frac{2\pi}{n} k)$$

$$\chi(\sigma) = N_\sigma$$

$$\chi(i) = -3N_i$$

где N - общее число атомов, N_C, N_S, N_σ, N_i - число атомов, не меняющих своего положения при операциях C_n^k, S_n^k, σ, i

Пример: H₂O

C _{2v}	E	C ₂	σ _{yz}	σ _{xz}
3	1	3	1	1

полное представление для колебаний

$$\Gamma = 2A_1 + B_2 \quad 3 \text{ нормальных колебания}$$

В ИК спектре активны все 3 колебания - в спектре 3 полосы

12. Фонд оценочных средств для проведения промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине (модулю)

Материалы для оценки уровня освоения учебного материала дисциплины «Спектральные методы в неорганической химии» (оценочные материалы), включающие в себя перечень компетенций с указанием этапов их формирования, описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания, типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций, разработаны в полном объеме и доступны для обучающихся на странице дисциплины в ТУИС РУДН.

Программа составлена в соответствии с требованиями ОС ВО РУДН.

Разработчики:

доцент кафедры неорганической химии

О.В. Рудницкая

Руководитель программы

Профессор кафедры органической химии

Варламов А. В.

Заведующий кафедрой
неорганической химии

В.Н. Хрусталев