

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬ-
НОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВА-
НИЯ
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ТГПУ)

«Утверждаю»

Декан биолого-химического факультета


(Дырин В.А.)

« 3 »

09

2011 г.



РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Использование полуэмпирических квантово-химических методов
расчета в химии
(М2 В.04)

ТРУДОЕМКОСТЬ (В ЗАЧЕТНЫХ ЕДИНИЦАХ) 3

Направление подготовки: 020100.68 Химия

Магистерская программа: Физическая химия

Квалификация (степень) выпускника: магистр

1. Цели изучения дисциплины:

Основная цель изучения курса использование полуэмпирических методов в химии - получение знаний студентов в области теории строения атомов и молекул для их использования при проведении полуэмпирических квантово-химических расчетов химических объектов.

Глубокие знания основ моделирования в химии необходимы магистрантам для описания структуры и физико-химических свойств различных химических соединений, в частности биологически активных в тонком органическом синтезе и в химико-фармацевтической промышленности на достаточно высоком научном уровне. Известно, что современная химическая наука уделяет большое внимание исследованию строения молекул и описанию природы связи в них. При этом наряду с интенсивно развивающимися экспериментальными методами, использующими новейшие достижения физики, все более активно привлекаются теоретические подходы. Квантово-химические расчеты являются источником многих модельных представлений, используемых современной химической теорией. Именно в рамках этой науки нашел объяснение феномен образования химической связи. Задачей данного курса является научить магистрантов проведению полуэмпирических расчетов на уровне, который доступен магистрантам биолого-химического факультета.

2. Место учебной дисциплины в структуре основной образовательной программы.

Дисциплина «Использование полуэмпирических квантово-химических методов расчета в химии» относится к вариативной (профильной) части профессионального цикла Основной образовательной программы (В.04).

Для освоения дисциплины студенты используют знания, умения и виды деятельности, сформированные в процессе изучения химии в системе бакалавриата.

«Использование полуэмпирических квантово-химических методов расчета в химии» является основой для более детального изучения электронного строения, пространственных структур молекул в области неорганической и органической химии, механизмов органических реакций.

3. Требования к уровню освоения дисциплины.

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование и развитие специальных компетенций (СК), а также профессиональных компетенций (ПК-1, ПК-2, ПК-6, ПК-11, ПК-13), общекультурных компетенций (ОК-1, ОК-4, ОК-6-9, ОК-16). Освоивший дисциплину «Использование полуэмпирических квантово-химических методов расчета в химии» должен

- владеть:

основными принципами построения химических соединений (СК, ОК-1, ОК-4, ПК-11, ПК-13);

- быть способным:

составить электронную формулу любой молекулы (СК, ОК-4, ПК-11, ПК-13);

проводить конкретные полуэмпирические и неэмпирические расчеты молекул и химических реакций для установления структуры и реакционной способности соединений (СК, ОК-1, ПК-11, ПК-13);

- **понимать** возможности использования современных компьютерных квантово-химических программ ChemOffice, HyperChem, Gaussian (СК, ОК-1, ПК-13);

- **уметь применять** полученные знания:

для объяснения природы взаимодействия молекул в процессе химических реакций (СК) ;

в педагогической деятельности (ПК-1, ПК-2, ПК-11, ПК-13);

- **быть готовым** к самостоятельному проведению исследований, постановке компьютерного эксперимента, использованию информационных технологий для решения научных и профессиональных задач, анализу и оценке результатов теоретических исследований (СК, ПК-11, ПК-13).

В результате изучения дисциплины студент должен

знать:

- область применения квантово-химических методов расчета электронной структуры молекул химических веществ, используемых в органической и неорганической химии;

- сущность, точность современных расчетных методов квантовой химии и их приложений к проблемам структуры молекул и механизмов химических реакций;

владеть:

- навыками интерпретации полученных расчетных данных и проводить анализ на их основе;

- навыками проведения конкретных полуэмпирических и неэмпирических расчетов молекул и химических реакций для установления структуры и реакционной способности молекул на основе использования современных компьютерных квантово-химических программ ChemOffice, HyperChem, Gaussian, Spartan, ADF;

уметь:

- применять полученные знания и навыки при выполнении курсовых и дипломных работ и в будущей профессиональной деятельности.

4. Общая трудоемкость дисциплины (модуля) и виды учебной работы.

Вид учебной работы	Трудоемкость: зачетные единицы, часы (в соответствии с учебным планом) Всего: 3 зачетных	Распределение по семестрам, часы (в соответствии с учебным планом)			
		2	3		

	единицы – 108 часов				
Лекции	17	17			
Практические занятия (ПЗ)					
Семинары (С)					
Лабораторные работы (ЛР)	34	34			
Интерактивная работа	10	10			
Самостоятельная работа	57	57			
Курсовой проект (работа)					
Расчетно-графические работы					
Реферат					
Формы текущего контроля			Кол- ло- квиу- мы, кон- троль ные рабо- ты, тести- сти- рова- ние		
Вид итогового контроля (зачет, экзамен)			зачет		

5. Содержание учебной дисциплины.

5.1. Разделы учебной дисциплины.

№ п/ п	Раздел дисциплины	Лек- ции	Прак- тиче- ские заня- тия, семи- нары	Лабора- торные занятия	В т.ч. интер- актив- ные формы обуче- ния (не менее 20 %)	Самостоя- тельная работа
1	2	3	4	5		
	2 семестр					
1	Визуализация пространственной структуры молекул. Редактирование структурных химических формул в программе ChemDraw.	2		2	2	4
2	Визуализация молекулярных структур с использованием программы Chem3D. Измерение свойств молекулярных структур. Минимизация энергии системы.	2		6	2	8
3	Расчет структурных изомеров на при-	2		4	2	7

	мере циклогексана и циклопропана в программе HyperChem.					
4	Расчет молекулярных орбиталей и их визуализация. Анализ результатов с точки зрения распределения электронной плотности.	2		4	2	7
5	Расчет ИК-спектров и их отнесение в соответствии с экспериментальными значениями базы данных NIST.	2		4	2	8
6	Расчет электронных спектров поглощения этилена, ацетилена, ароматических молекул и анализ переходов в спектрах.	2		4	2	8
7	Исследование конформаций и динамики молекул методами классической механики и полуэмпирических расчетов.	2		4	2	7
8	Использование методики смещения классических и полуэмпирических методов в программе HyperChem6 на примере аминокислот.	2		2	2	4
9	Знакомство с базами данных по спектроскопии и термодинамическим характеристикам соединений различных классов.	1		4	1	4
	ИТОГО	17		34	17	57

5.2. Содержание разделов дисциплины

5.2.1. Уравнение Шредингера для атома водорода. Атомные орбитали. Расчет различных свойств водородоподобного атома. Спектры и правила отбора. Метод самосогласованного поля Хартри. Метод Хартри-Фока. Приближенные аналитические функции атомных орбиталей. Орбитали Слетера-Зенера. Двухэкспоненциальные и гауссовские орбитали. Электронные спектры.

5.2.2. Приближение Борна-Оппенгеймера. Метод валентных связей. Метод молекулярных орбиталей в молекулах. Приближение линейных комбинаций атомных орбиталей. Расчет молекулы водорода по методу МО ЛКАО. МО гомоядерных двухатомных молекул. Электронные конфигурации гомоядерных молекул. МО гетероядерных двухатомных молекул.

5.2.3. Полуэмпирические методы расчета. Основные требования к полуэмпирическим методам. Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Инвариантность полуэмпирических методов. Параметризации методов полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП/2, ППДП/С). Параметризация методов частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП, МЧПДП/3). Методы пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (AM1, PM3, МПДП). Метод Паризера-Парра-Попла (ППП). Расширенный метод Хюккеля.

5.2.4. Базисные ряды атомных орбиталей. Слетеровские функции. Расщепленные валентные орбитали. Эффективные потенциалы остова. Критерии сходимости.

5.2.5. Молекулярные функции электронного, колебательного, вращательного разделения. Прямой расчет энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса. Параметрические усовершенствования. Полуэмпирические теплоты образования химических соединений.

5.2.6. Расчет энергий МО: циклобутadiен, бензол, этилен, циклические полиены, молекулы с гетероатомами, полициклоароматические соединения. Электронные плотности, заряды, порядки связей, поляризуемости. Теплоты атомизации полиенов. Энергетические критерии ароматичности. Энергия резонанса. Расчет физических свойств сопряженных соединений. Индексы реакционной способности. Электрофильное и нуклеофильное замещение. Реакции радикального замещения. Реакции присоединения.

6. Учебно-методическое обеспечение дисциплины.

6.1. Основная литература:

1. Полещук, О. Х. Компьютерное моделирование химических реакций : учебное пособие / О. Х. Полещук. - Томск: ТГПУ, 2007. - 176 с.
2. Полещук, О. Х. Компьютерное моделирование химических реакций: учебное пособие/ О. Х. Полещук, Д. М. Кижнер - Томск: ТГПУ, 2007. - 159 с.
3. Полещук, О. Х. Компьютерное моделирование химических реакций: методические указания/ О. Х. Полещук, Д. М. Кижнер - Томск: ТГПУ, 2007. - 171 с.
4. Полещук, О. Х. Компьютерное моделирование химических реакций : учебное пособие / О. Х. Полещук. - Томск: ТГПУ, 2009. - 155 с.

6.2 Дополнительная литература:

1. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-Пресс. -2011. -224с.
2. Цышевский Р. В., Гарифзянова Г. Г., Храпковский Г. М. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций: учебно-методическое пособие. - Казань: КНИГУ, 2012. -87 с.
3. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. –М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. -438 с.
4. Солдатенков А. Т., Колядина Н. М., Шендрик И. В. Основы органической химии лекарственных веществ. - М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. -191 с.
5. Хельтс Х.-Д., Зиппль В., Роньян Д., Фолькерс Г. Молекулярное моделирование. Теория и практика. –М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. -319 с.

6.3. Средства обеспечения освоения дисциплины:

<http://www.mnr.gov.ru/>

<http://webbook.nist.gov/chemistry>

<http://en.wikipedia.org>

<http://bse.pnl.gov>
<http://www.xumuk.ru>
<http://www.chem.msu.su>
<http://www.dace.ru>
<http://www.hypercube.com>
<http://www.cambridgesoft.com>
<http://qcc.ru>
<http://scientific.narod.ru>

6. 4. Материально-техническое обеспечение дисциплины:

Расчетные лицензионные квантово-химические программы: ChemOffice'10, HyperChem852, Gaussian'03, МОРАС.

Компьютерный класс с сервером и 11 терминалами.

7. Методические рекомендации по организации освоения дисциплины:

7.1. Методические рекомендации преподавателю:

На первом курсе магистратуры студенты продолжают знакомиться с программы химический офис, HyperChem6 и МОРАС для расчета электронной структуры молекул. Теоретические знания, полученные ранее из лекционного курса бакалавриата, закрепляются на лабораторных занятиях, на которых также вырабатываются практические умения построения молекулярных структур и их расчета различными полуэмпирическими квантово-химическими методами. Промежуточные срезы знаний проводятся после изучения основных тем курса. Промежуточный срез знаний проводится заданием конкретной молекулы и метода расчета и (или) тестированием по теоретическому курсу. Тестирование проводится в компьютерном классе с использованием специальной программы. Задания находятся на сайте ТГПУ. Тестирование студенты могут осуществлять в свободном доступе в качестве самостоятельной подготовки, как по отдельным темам, так и по семестрам. Занятия заканчиваются итоговым экзаменом. В течение всего обучения студенты выполняют индивидуальные задания, разрабатываемыми преподавателями по всем изучаемым темам курса.

7.2. Методические указания для студентов

Для освоения дисциплины следует ознакомиться с содержанием разделов (5.2.) и перечнем вопросов, которые студенты должны будут подготовить самостоятельно (8.2), выбрать тему (8.3) совместно с другими магистрантами, и принять участие в дискуссии. Перечень вопросов для промежуточной аттестации представлен в разделе 8.5.

8. Формы текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации обучающихся.

8.1. Контрольные вопросы и задания для самостоятельной работы:

1. Постройте по методу ВС волновую функцию основного состояния молекулы He_2 .

2. Может ли существовать молекула He_2 в возбужденном триплетном состоянии?
3. Сравните энергии диссоциации: а) молекулы N_2 и ионов N_2^+ и N_2^- ; б) молекулы F_2 и ионов F_2^+ и F_2^- .
4. Рассмотрите плоские молекулы AX_n ($n=2\div 7$), где X – одновалентный атом или одновалентная группа (H, Hal, Alk, OR и т. д.); A – центральный атом – элемент второго периода. Все молекулы имеют симметрию D_{nh} . В каждой системе установите: а) число связывающих, б) несвязывающих, в) разрыхляющих МО.
5. Чему равны порядки связей центральный атом – лиганд в молекулах XeF_2 и CO_2 ? Ответ получите построением МО этих систем (предположите, что одна из неподеленных электронных пар атома ксенона занимает орбиталь 5s).
6. Постройте диаграмму МО аниона FHF^- . Какую геометрию имеют 16-электронные анионы XHX^- ? Устойчива ли молекула FHeF , изоэлектронная аниону FHF^- ?
7. Оцените качественно относительные энергии sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридных орбиталей.
а) $1>2>3$, б) $1<2<3$, в) $1>2<3$
8. Какова симметрия распределения электронной плотности в sp^2 -гибридном атоме углерода?
9. Найдите вид волновых функций, описывающих гибридные орбитали атома азота в молекуле аммиака (валентный угол равен 108°).
10. Для молекулы воды найдите вид волновых функций, описывающих орбитали неподеленных электронных пар. Определите угол между неподеленными парами и тип гибридизации связей O-H и неподеленных пар ($\angle\text{HOH}=104.5^\circ$).
11. Какая из гибридных орбиталей sp -, sp^2 -, sp^3 обладает наибольшим дипольным моментом?
12. Укажите симметрию следующих молекул: а) SnBr_2 , HgBr_2 , TeCl_2 , Cl_2O , XeF_2 ; б) GaI_3 , BrF_3 , PF_3 , BF_3 , H_3O^+ ; в) BrF_4^- , SnH_4 , TeCl_4 , XeF_4 , BH_4^- ; г) SbCl_5 , BrF_5 , SF_6 , IF_7 ; д) ONF , NO_2^+ , SO_2 , CO_2 ; е) F_2CO , SO_3 , NO_2F , SOF_2 , NF_2Cl ; ж) POBr_3 , FClO_3 , ClO_4^- , XeO_4 ; з) XeOF_4 , SOF_4 , S_8 , IOF_5 , SF_5Cl .
13. Какие из указанных молекул полярны: FNO , BrF_3 , H_2S , XeO_4 , PF_3Cl_2 ?
а) 1,2,3; б) 1,4,5; в) 2,3,5
14. Как можно описать геометрию кластера $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ (известно, что кластер диамагнитен, а длина связи Re-Re равна 0.224 нм)?
15. Объясните, почему в системах NH_2 , CH_2 , H_2O , SiH_2 , PH_2 , H_2S валентные углы примерно одинаковы.
16. Докажите, что в угловых молекулах AH_2 валентный угол должен уменьшаться с уменьшением электроотрицательности центрального атома A.
17. Полагая, что в молекулах AHal_2 каждый атом галогена вносит в базисный набор по одной АО р-типа, направленной прямо к центральному атому A, предскажите геометрию молекул: BeF_2 , BF_2 , CF_2 , NF_2 , OF_2 , ClF_2 , ClF_2^- .
18. Объясните, как зависит степень пирамидализации молекулы AH_3 от электроотрицательности центрального атома.

19. Полагая, что каждый атом галогена участвует в связывании только одним валентным электроном, предскажите геометрию молекул BF_3 , CF_3^+ , NF_3 , SnCl_3^- , ClF_3 , SeCl_3^- , XeF_3^+ .

8.2. Вопросы к зачету:

1. Рассчитайте уровни энергии и заряды на атомах в молекуле бензола полуэмпирическими методами.
2. Рассчитайте энергии МО, заряды на атомах, порядки связей, дипольные моменты для молекул метиленикклопропен, тетраметиленикклобутан, антрацен, фенантрен методом AM1.
3. Обсудите закономерности изменения энтальпии образования и зарядов на атомах в ряду: бензол, циклобутадиен (квадратная структура симметрии D_{4h}), циклопентадиенильного катиона и циклопентадиенильного аниона, плоской структуры циклооктатетраена (D_{8h}).
4. Для линейных полиенов $\text{C}_N\text{H}_{2N+2}$ постройте зависимость между энтальпиями образования из метода PM3 и значением N и сделайте вывод об энергии их МО.
5. Рассчитайте длины связей и валентные углы в азинах методом MINDO/3 и сравните с экспериментальными значениями.
6. Рассчитайте электронные плотности на атомах в аллильном катионе, бензильном катионе, α -нафтилметильном катионе всеми возможными методами.
7. Воспользовавшись методом MINDO/3, определите: а) является ли пентален ароматической молекулой; б) сравните ароматичность центральных циклов в антрацепе, фенантрене и пирене.
8. Рассчитайте энергию в одной точке молекулы формальдегида с использованием базиса 6-31G(d) в Chem3D методом Гамесса.
9. Вычислите энергии конформеров 1,2-дихлоро-1,2-дифторэтана методом AM1.
10. Сравните МО этилена и формальдегида с точки зрения электронной плотности.
11. Рассчитайте молекулу фторэтилена с полной оптимизацией методами AM1 и PM3 и сравните рассчитанную геометрию с экспериментальной.
12. Проведите оптимизацию конформеров винилового спирта в опции переходного состояния и сравните их по энергии.
13. Рассчитайте частоты ИК-спектра этилена, фторэтилена, винилового спирта, пропена и виниламина, определите положение в пространстве $\text{C}=\text{C}$ связей и сравните с экспериментальными частотами из базы данных.
14. Рассчитайте ИК-спектры формальдегида (1746), ацетальдегида (1746), акролеина (1723), формамида (1740), ацетона (1737), ацетилхлорида (1822) и метилацетата (1761). Выберите подходящий метод расчета для наилучшего согласия с экспериментом. В скобках приведены экспериментальные значения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ связей в см^{-1} .
15. Проведите расчет $(\text{HF})_2$ с использованием полуэмпирических методов и сделайте вывод о применимости методов к расчету сильной Н-связи. Прове-

дите сравнение на основании экспериментального расстояния F...F – 0.273 нм.

16. Определите энергию изомеризации н-бутана в изо-бутан на основании расчета AM1, PM3 и MINDO/3, учитывая, что экспериментальное значение равно –1.64 ккал/моль.

17. Подберите метод для расчета молекулы F₂O₂, учитывая, что экспериментальные значения для связей O-O и O-F, угла F-O-O равны 0.1217; 0.1575 нм; 109.5°.

18. Известно, что в атмосфере происходят реакции:



Используя базу данных NIST и полуэмпирические методы, рассчитайте термодинамические параметры этих реакций, учитывая, что экспериментальное значение $\Delta H = -39.1$ ккал/моль.

19. Рассчитайте сродство к электрону, потенциал ионизации, сродство к протону, энергию атомизации PH₂ в подходящем методе, учитывая, что экспериментальные значения равны 1.26 эВ; 9.82 эВ; 187.1 ккал/моль; 144.7 ккал/моль.

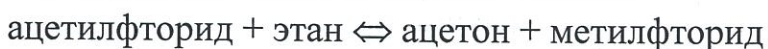
20. Постройте профиль реакции CH₂O → HCOH и рассчитайте активационный барьер реакции.

21. Используя модель PM3, рассчитайте ΔH реакций гидратации:



Сравните эти результаты с экспериментальными значениями –34.0 и –3.6 ккал/моль.

22. Рассчитайте ΔH для изодесмических реакций:



Используйте методы AM2 и PM3. Какая из реакций экзотермическая, какая эндотермическая?

23. Рассчитайте возбужденные состояния этилена и проведите отнесение переходов в электронном спектре на основании значений энергии и сил осциллятора. Используйте метод ZINDO/S.

24. Определите оптимизированную структуру первого возбужденного состояния акролеина и сравните со структурой основного состояния методом MINDO/3.

25. Рассчитайте электронный спектр и отнесите электронные переходы молекулы бензола. Используйте все методы и сравните с экспериментом.

8.3. Тестовые задания

1. Каковы размерности: а) волновой функции одной частицы; б) вероятности обнаружения частицы в элементарном объеме dt ?

2. Как должно выглядеть соотношение неопределенностей координаты и импульса в классической механике?

3. Можно ли заморозить молекулу при 0 К?

4. Исходя из принципа неопределенности оцените энергию связи в атоме водорода.
5. Найдите наиболее вероятное расстояние от электрона до ядра в ионе He^+
6. При помощи правил Слэтера определите константы экранирования S для АО $3d$ атома железа.
7. При помощи правил Слэтера определите эффективный заряд ядра для $6s$ -электрона атома гадолиния.
8. В какой системе большая энергия диссоциации: молекуле N_2 и ионах N_2^+ и N_2^- .
9. С точки зрения МО, сколько находится электронов на несвязывающей орбитали в анионе FHF^- .
10. Какой порядок понижения относительных энергий sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридных орбиталей?
11. Какова симметрия распределения электронной плотности в sp^2 -гибридном атоме углерода?
12. Какой вклад p -орбитали в связывающие гибридные орбитали атома азота в молекуле аммиака (валентный угол равен 107°)?
13. Для какого типа гибридизации sp^3 -, sp^2 -, sp - электроотрицательность атома имеет наибольшее значение?
14. Какая из гибридных орбиталей sp -, sp^2 -, sp^3 обладает наибольшим дипольным моментом?
15. Укажите симметрию следующих молекул: SnBr_2 , GaI_3 , PF_3 , BrF_4^- , SbCl_5 , SF_6 .
16. Какие из указанных молекул неполярные: FNO , BrF_3 , H_2S , XeO_4 ?
17. В какой молекуле PH_3 или H_2S валентный угол больше?
18. Уменьшается ли валентный угол в угловых молекулах AH_2 с уменьшением электроотрицательности центрального атома A .
19. Полагая, что в молекулах AHal_2 каждый атом галогена вносит в базисный набор по одной АО p -типа, направленной прямо к центральному атому A , какие молекулы будут нелинейными: BeF_2 , BF_2 , CF_2 , ClF_2 , ClF_2^- ?
20. Как зависят валентные углы молекулы AH_3 от уменьшения электроотрицательности центрального атома?
21. Полагая, что каждый атом галогена участвует в связывании только одним валентным электроном, какие молекулы имеют плоское строение BF_3 , CF_3^+ , NF_3 , ClF_3 ?
22. Сколько неспаренных электронов у ионов Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{3+} в сильном октаэдрическом поле лигандов?
23. Сколько неспаренных электронов у ионов Cr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} в очень слабом октаэдрическом поле?
24. Низкоспиновые тетраэдрические комплексы никогда не были получены, хотя существует много высокоспиновых комплексов с этой геометрией. Какой вывод относительно величины энергии расщепления относительно энергии спаривания можно сделать из этого факта?
25. Обнаружено, что некоторые комплексы платины являются активными противораковыми препаратами. К их числу относятся $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ и

- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Являются ли эти комплексы внутриорбитальными или внешнеорбитальными?
26. Если шесть ионов Br^- заместят в $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ шесть молекул аммиака, возрастет или уменьшится при этом энергия расщепления кристаллическим полем?
27. В рамках теории кристаллического поля определите вклад d-гибридизации (в %) атома железа в комплексе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.
28. Сколько неспаренных d-электронов остается в каждом из следующих комплексов:
- а) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (плоско-квадратная структура),
 - б) CoF_6^{3-} (высокоспиновый комплекс),
 - в) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (низкоспиновый комплекс)?
29. Какая окраска комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$?
30. С каким параметром теории кристаллического поля связано то, что комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ с аминами имеют значительно более интенсивную голубую окраску, чем гексааквоион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?
31. Структура внешнего и предвнешнего электронных слоев атомов элемента $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; $4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$. Назовите этот элемент.
32. Укажите, как меняется величина эффективного заряда на атомах галогенов в ряду соединений HF , HCl , HBr , HI .
33. Неопределенность измерения положения электрона в атоме равна $5,3 \cdot 10^{-11}$ м. Скорость электрона равна $2,2 \cdot 10^6$ м/с. Равна ли неопределенность определения скорости электрона самой скорости?
34. Вычислить энергию, соответствующие фотону, характеризующемуся длиной волны 589 нм.
35. Сколько π -связей имеет атом йода в ионе IO_3^- ?
36. В парах PF_5 имеет форму бипирамиды. Какую s-гибридизацию (в %) имеет центральный атом?
37. Какую связь образует ион фтора в BF_4^- ?
38. Как вы считаете, справедливо ли утверждение: если в молекуле AB_n связи полярные, то и сама молекула будет полярной?
39. По методу МО сравните энергию связей в ряду частиц: O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} .
40. Сравните количество неспаренных электронов в частицах: CO^- , CO^+ и CO .
41. Какое количество энергии несет один квант света с длиной волны $7,5 \cdot 10^{-7}$ м?
42. Вычислите энергию (эВ), которой обладает электрон, находясь на третьем энергетическом уровне в атоме водорода.
43. Определите скорость вращения электрона в атоме водорода, если радиус орбиты равен $2,116 \cdot 10^{-10}$ м.
44. Вычислите скорость движения электрона с длиной волны $0,242 \cdot 10^{-7}$ м.
45. Рассчитайте длину волны электрона, имеющего скорость $2,2 \cdot 10^3$ м/с.
46. Рассчитайте длину волны де Бройля для молекул фтора, движущихся со скоростью 500 м/с.

47. Какую энергию (эВ) нужно сообщить невозбужденному атому водорода, чтобы он мог испускать излучение с длиной волны $1,5 \cdot 10^{-7}$ м?
48. Сколько свободных d-орбиталей содержится в атоме Sc?
49. Сколько свободных f-орбиталей содержится в атоме с порядковым номером 59?
50. Энергетическое состояние внешнего электрона атома описывается следующими значениями квантовых чисел: $n=3$, $l=0$, $m_l=0$. Атомы каких элементов имеют такой электрон?
51. Сколько электронов находится на предвнешних уровнях в атоме Ti?
52. Сколько неспаренных электронов в атоме йода?
53. Зная, что длина волны рентгеновского излучения K_α марганца равна $2,13 \cdot 10^{-10}$ м, вычислите порядковый номер и укажите элемент, для которого длина волны K_α равна $3,35 \cdot 10^{-10}$ м.
54. Относительная электроотрицательность йода равна 2,5, а его потенциал ионизации 10,45 эВ. Определите сродство йода к электрону (кДж/моль).
55. Вычислите относительную электроотрицательность углерода, если первый потенциал ионизации равен 11,26 эВ, а его сродство к электрону 1,12 эВ.
56. Исходя из величин потенциалов ионизации, укажите какой из элементов Li, Na, K, Rb, Cs является более сильным восстановителем.
57. Исходя из величин электроотрицательности, укажите, как в приведенном ряду F, Cl, Br, I изменяется способность атомов принимать электроны.
58. Ядро какого элемента получится, если ядро $^{238}_{92}\text{U}$ потеряет 8α и 6β частиц?
59. Определите номер неизвестного изотопа в уравнении ядерной реакции:
 $^{32}_{16}\text{S} + ^2_1\text{D} \rightarrow ^1_0\text{n} + \dots$
60. Константа радиоактивного распада изотопа $^{35}_{16}\text{S}$ равна $9,2 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Определите период полураспада.
61. В природной смеси кислорода атомы стабильных изотопов кислорода находятся в соотношении $^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 2545 : 1 : 5$. Чему равна атомная масса кислорода, если точные массовые числа изотопов равны 15,994914; 16,999133; 17,999159?
62. Определите массовое число неизвестного изотопа в ядерной реакции:
 $^{27}_{13}\text{Al} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{30}_{15}\text{P} + \dots$
63. Определите период полураспада изотопа, если в течение 1 часа распадается 52% начального количества атомов.
64. Рассчитайте длину связи в молекуле ICl, если межъядерные расстояния в молекулах I_2 и Cl_2 равны 2,67 и 1,99 Å.
65. Какую максимальную ковалентность проявляет бром в своих соединениях?
66. Какая из связей H-N, H-S, H-Te, H-Li наиболее полярна?
67. Какая из связей Cs-Cl, Ca-S, Ba-F наиболее приближается к ионной?
68. Электрический момент диполя молекулы SO_2 равен $5,4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Определите длину диполя S-O.

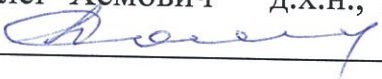
69. Рассчитайте эффективные заряды атомов водорода и йода, образующих ковалентную связь, если дипольный момент молекулы HI равен $1,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а длина связи H-I равна $1,61 \text{ \AA}$.
70. В каком из соединений LiF, BeF₂, CF₄ связь Э-Ф больше всего приближается к ковалентной?
71. Определите полярность молекулы HBr, если длина диполя молекулы равна $0,18 \text{ \AA}$.
72. Каков вклад p-орбиталей атома кремния (в %) в гибридизацию молекулы SiCl₄?
73. Каким образом меняется значение валентного угла в ряду соединений H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te?
74. Сколько электронов находится на связывающих орбиталях в молекуле F₂?
75. Какую пространственную конфигурацию имеют молекулы с sp²-гибридизацией центрального атома?
76. Каков вклад s-гибридизации (в %) в молекуле BBr₃?
77. Сколько p-орбиталей атома кислорода участвует в связывании в молекуле воды?
78. Сколько разрыхляющих электронов находится в молекуле кислорода?
79. Сколько несвязывающих электронов находится в молекуле CO?
80. Рассчитайте эффективный заряд атома кальция по правилам Слэтера.
81. Определите, какой из галогенов наиболее склонен образовывать ион X⁺.
82. Определить номер группы элементов, имеющих наибольшее сродство к электрону.
83. Определить номер группы элементов, имеющих наименьшие потенциалы ионизации.
84. Как меняется число разрыхляющих электронов в ряду: NO⁺, NO, NO⁻?
85. Как меняется порядок связи в частицах: O₂⁺, O₂, O₂⁻, O₂²⁻?
86. Сколько неподеленных электронных пар имеет атом селена в молекуле SeO₃?
87. Какой из катионов оказывает большее поляризующее действие: Li⁺ или Be²⁺?
88. Какой из анионов больше подвергается поляризации: O²⁻ или Se²⁻?
89. Сколько неподеленных электронных пар принадлежит атому кислорода в молекуле POF₃?
90. Сколько спаренных электронов содержит комплекс [Fe(CN)₆]³⁻?
91. Сколько несвязывающих электронов находится на молекулярных орбиталях в комплексе [Co(NH₃)₆]³⁺?
92. Какой функцией описываются волновые свойства электрона в атоме?
93. Какой физический смысл имеет Ψ^2 ?
94. Что понимают под атомной орбиталью?
95. Какой смысл вкладывают в понятие s-, p-, d-электронных облаков?
96. Что такое энергетический уровень электрона в атоме?
97. С каким квантовым числом связано правило Хунда?
98. С каким квантовым числом связано второе правило Клечковского?

99. Какой смысл вкладывается в понятие орбитальный радиус?
100. Что такое эффект экранирования?
101. Что такое эффект проникновения?
102. Какую информацию дает разность электроотрицательностей двух атомов?
103. Какие существуют механизмы образования ковалентной связи?
104. Что понимают под валентностью элемента?
105. Какая зависимость существует между длиной связи и ее кратностью?
106. Сколько различных способов перекрывания s- и p-орбиталей?
107. Есть ли разница в энергии π - и σ -связей?
108. Что называется молекулярной орбиталью?
109. Каковы энергетические условия линейной комбинации атомных орбиталей в молекулярные?
110. Как меняется энергия электрона на связывающих МО в отличие от атомных?
111. Как определяется порядок связи в молекуле по методу МО?
112. Что показывают энергетические диаграммы образования молекулярных орбиталей?
113. Укажите главное отличие методов ВС и МО.
114. Укажите главное отличие ионной связи от ковалентной.
115. Приведите наиболее прочное межмолекулярное взаимодействие.
116. В чем отличие внешнеорбитальных и внутриорбитальных комплексов?
117. Какие факторы определяют тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома?
118. С чем связана окраска комплексных соединений в растворах?
119. Какое главное отличие в описании природы химической связи в комплексах по методу ВС и в рамках теории кристаллического поля?
120. Одинаковой или разной будет электроотрицательность атома серы в SO_4^{2-} и SF_6 ?

Программа составлена в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по направлению 020100.68 Химия (магистерская программа — физическая химия).

(указывается номер и наименование направления подготовки (специальности))

Программу составили:

Полещук Олег Хемович д.х.н., профессор кафедры органической химии ТГПУ 

Программа утверждена на заседании кафедры органической химии ТГПУ протокол №__1__ от «31__»_08____2011 г.

Заведующий кафедрой органической химии  О. Х. Полещук

Рабочая программа одобрена методической комиссией биолого-химического факультета ТГПУ протокол №__7__ от «2__»_09____2011 г.

Председатель методической комиссии БХФ  Е.П. Князева