СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Задание 1. Электрические свойства и строение молекул

В таблице для t = 20°C приведены значения показателя преломления n_D и плотности ρ раствора вещества А в веществе В с массовой долей растворенного вещества равной ω(А), и поляризация $P_{A,\infty}$ бесконечно разбавленного раствора вещества А в неполярном растворителе.

На основании данных таблицы, привлекая в необходимых случаях информацию из справочника [КС], определите:

а) удельную рефракцию раствора $r_{A,B}$ ($м^3$/кг и $см^3$/г);

б) удельную рефракцию чистого вещества В r_B ($м^3$/кг и $см^3$/г), используя справочные данные о его показателе преломления и плотности [КС];

в) удельную рефракцию вещества А r_A ($м^3$/кг и $см^3$/г) на основании правила аддитивности, исходя из количественного состава раствора ω_A, значений удельной рефракции раствора $r_{A,B}$ и чистого вещества В r_B;

г) молярную рефракцию вещества А ($м^3$/моль и $см^3$/моль), пользуясь значениями его молярной массы и удельной рефракции;

д) молярную рефракцию вещества А ($м^3$/моль и $см^3$/моль) по правилу аддитивности, исходя из предположений о возможном существовании у молекулы вещества А ИЗОМЕРОВ на основании справочных значений атомных рефракций и инкрементов рефракций связей [КС], а затем подтвердите или опровергните структуру молекулы вещества А;

е) момент электрического диполя вещества А (Кл·м и Д) и сопоставьте его со справочными данными [КС]. приведите графические формулы всех возможных изомеров

Исходные данные

- показатель преломления n_D = 1,3481
- плотность ρ = 1,0562 г/мл
- Массовая доля ω = 12 % вещества А $(CHOHCOOH)_2$ в веществе В (H_2O) при 293 К
- поляризация при бесконечном разведении вещества $(CHOHCOOH)_2$ в неполярном растворе $P_\infty = 250.491 \cdot 10^{-6}$ $м^3$/моль

- Удельную рефракцию H_2O вычислим на основании показателя преломления и плотности из справочника по формуле

$$r_B = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\cdot\rho} = \frac{1.333^2 - 1}{(1.333^2 + 2)\cdot 0.99707\cdot 10^3\, кг/м^3} = 206{,}3\cdot 10^{-6} м^3/кг$$

- Используя свойство аддитивности удельной рефракции

$$r_{р-ра} = \omega_A \cdot r_A + \omega_B \cdot r_B = \omega_A \cdot r_A + (1 - \omega_A)\cdot r_B$$

$$r_{р-ра} = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\cdot\rho} = \frac{1.3481^2 - 1}{(1.3481^2 + 2)\cdot 1.0562\cdot 10^3\, кг/м^3} =$$

$$= \frac{0.2262}{0.8895\cdot 10^3\, кг/м^3} = 202.7\cdot 10^{-6} м^3/кг$$

- Определим удельную рефракцию вещества А ($м^3$/кг и $см^3$/г), используя массовую долю:

$$r_A = \frac{r_{р-ра} - (1-\omega_A)\cdot r_B}{\omega_A} = \frac{0.2027 - 0.2063\cdot(1-0.12)}{0.12} = 0,1763\, см^3/г$$

- Зная удельную рефракцию и молярные массы веществ А и В, вычислим значения молярной рефракции ($см^3$/моль)

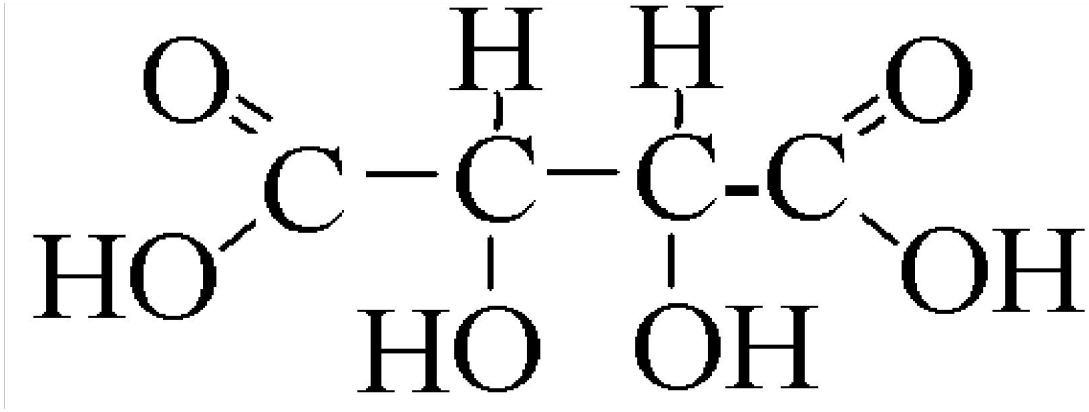
$$M_A = M[(CHOHCOOH)_2] = (12+1+16+1+12+16+16+1)\bullet 2 = 150 \text{ г/моль}$$

$$M_B = M[H_2O] = 1\bullet 2+1+16\bullet 1 = 18 \text{ г/моль}$$

$$R_A = r_A \cdot M_A = 0.1763\cdot 150 = 26,445\, см^3/моль$$

$$R_B = r_B \cdot M_B = 0.2027\cdot 18 = 3,6486\, см^3/моль$$

- Графическая формула молекулы винной кислоты $(CHOHCOOH)_2$ имеет вид:

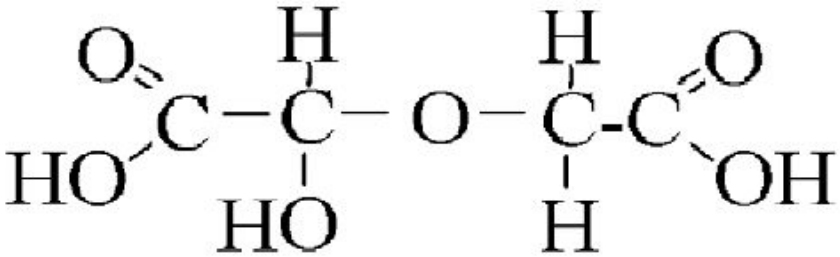


- По правилу аддитивности, исходя из этой структурной формулы и значений атомных рефракций и инкрементов рефракций связей, приведённых в справочнике [КС] для молярной рефракции получим

$$R_A = 4R_C + 6R_H + 4R_{O\ в\ гидроксиле} + 2R_{O\ в\ карбониле}$$

$$R_A = 4 \cdot 2.418 + 6 \cdot 1.1 + 4 \cdot 1.525 + 2 \cdot 2.211 = 26{,}794\ см^3 / моль$$

- **изомеры** — это вещества одинаковые по атомному составу и молекулярной массе, но различающиеся по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по свойств



$$R_A = 4R_C + 6R_H + 3R_{O\ в\ гидроксиле} + 2R_{O\ в\ карбониле} + R_{O\ в\ эфире}$$

- Момент электрического диполя вещества А в дебаях вычисляется по формуле:

$$\mu_o = 0.0128\sqrt{(P_\infty - R_A)\cdot T}$$

- Следует обратить внимание, что коэффициент 0,0128 в этой формуле получен путем объединения физических постоянных таким образом, что расчет по формуле даёт величину момента электрического диполя в дебаях при подстановке величин поляризации и рефракции в см^3/моль :

$$\mu_o = 0.0128\sqrt{(250.491 - 26.794)\cdot 293} = 3{,}28\,Д$$

- *Справочное значение момент электрического диполя по справочнику совпадает с рассчитанным.*

Задание 2. Химическая связь

- Запишите электронные конфигурации: 1) атомов A и B; 2) молекулы A–B (за основу примите энергетические уровни – молекулярные орбитали гомоядерных молекул)
- Нарисуйте схематически энергетическую диаграмму молекулы A–B и распределите электроны на энергетических уровнях.
- Установите, обладает ли: 1) вещество AB диамагнитными или парамагнитными свойствами 2) молекула A–B электрическим диполем.
- Как изменится: 1) энергия связи, если молекулу AB перевести в состояние иона AB^+; 2) равновесное межъядерное расстояние, если молекулу AB перевести в состояние иона AB^+; 3) энергия связи, если молекулу AB перевести в состояние иона AB^-; 4) равновесное межъядерное расстояние, если молекулу AB перевести в состояние иона AB^-.

1897 г Вехерт и Томсон – открытие электрона и расчет его массы ($9,11 \cdot 10^{-31}$ кг)

1902 г Томсон предложил теорию строения атома, согласно которой атомы представляют собой сферы, имеющие диаметр порядка нескольких ангстремов (1Å = 10^{-10} м), заполненные положительно заряженным веществом. В это вещество вкраплены электроны в таком количестве, чтобы атом в целом был электронейтральным (модель «пудинга с изюмом»).

1909 г Милликен – определение заряда $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл

1911 г Э.Резерфорд предложил модель атома в виде положительно заряженного ядра малого объема, в котором сконцентрирована фактически вся масса, и электронов, вращающихся вокруг этого ядра по орбитам на различных расстояниях от него. Расположение электронов и ядер напоминало картину планет в солнечной системе, в результате модель получила название «планетарной».

1913 г Бор высказал утверждение, что в изолированном атоме электрон движется вокруг ядра, находящегося в центре атома, по стационарным орбитам, не излучая и не поглощая энергии.

Устойчивыми (разрешенными) для электрона будут только такие орбиты, на которых момент импульса электрона принимает значения, являющиеся строго кратными числу h/2π, где *h* – постоянная Планка (6,63 $\cdot 10^{-34}$ Дж·с).

В случае плоских круговых орбит условие квантования Бора выглядит следующим образом:

$$m_e v_n r_n = \frac{h}{2\pi}$$

n – натуральное число

Радиус первой боровской орбиты (*n* = 1), принятый за атомную единицу длины a_0, составляет 0,529 Å. Скорость движения электрона на первой боровской орбите в атоме водорода $2{,}19 \cdot 10^6$ м/с.

Ччтобы получить выражение для расчета энергии электрона на разрешенных боровских орбитах в атоме водорода, полную энергию этой системы $E^{полн}$ следует представить в виде суммы кинетической и потенциальной энергий, которая составит:

$$E^{полн} = -\frac{1}{n^2} \cdot 2{,}18 \cdot 10^{-18}\,Дж = -\frac{1}{n^2} \cdot 13{,}60\ эВ$$

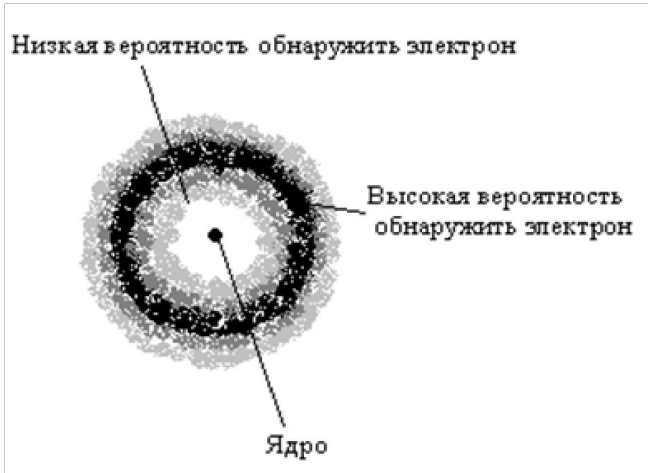
Выделение (или поглощение) энергии происходит при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом изменение энергии ΔE равно одному кванту монохроматического электромагнитного излучения

$$\Delta E = E_k - E_i = h\nu$$

Электрон их нельзя рассматривать в рамках классической механики, для электрона можно говорить лишь о его локализации в некоторой области пространства в определенный момент времени *t*.

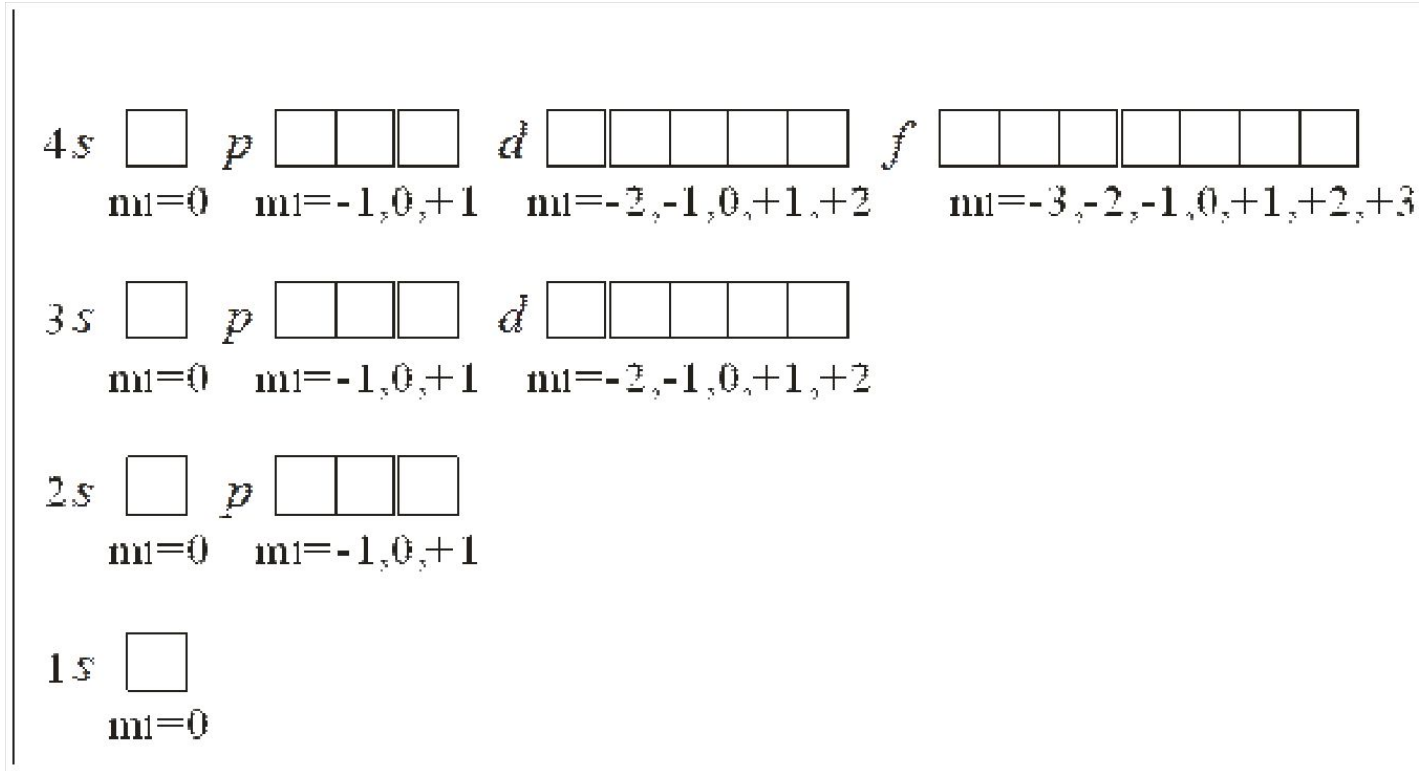
Важнейшим понятием квантовой механики является понятие волновой функции Ψ, описывающей состояние системы микрочастиц.

Квадрат абсолютной величины (модуля) волновой функции пропорционален вероятности нахождения частицы в окрестности точки с координатами *x*, *y*, *z* в момент времени *t*. Там, где значение велико, велика и вероятность нахождения частицы, а там где оно мало, вероятность нахождения мала.



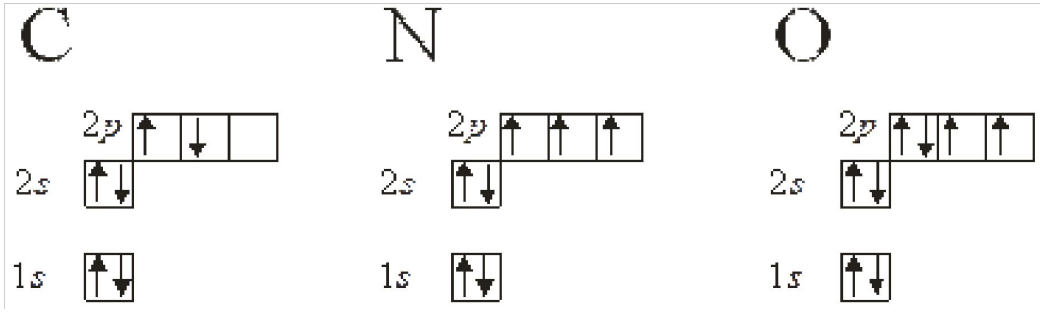
В 1926 году австрийский физик Э. Шредингер предложил ставшее фундаментальным в квантовой механике уравнение для определения волновых функций Ψ.

В результате решения уравнения Шредингера для связанных состояний электрона в атоме появляются константы *n, l*, m_l, называемые главным, орбитальным и магнитным квантовыми числами



При построении электронных конфигураций следует учитывать:

- принцип минимума энергии;
- принцип (запрет) Паули (два и более тождественных электрона не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии);
- правило Хунда (Это означает, что в каждой из орбиталей подслоя заполняется сначала один электрон, а только после исчерпания незаполненных орбиталей на эту орбиталь добавляется второй электрон.).



В методе МО предполагается, что состояние электронов в молекуле или ионе описывается одноэлектронными и волновыми функциями Ψ_i, охватывающими все ядра системы и называемыми молекулярными орбиталями.

Графическое изображение процесса сложения волновых функций заключается в следующем: граничная поверхность МО рассматривается как результирующая от перекрывания (наложения) граничных поверхностей отдельных АО.

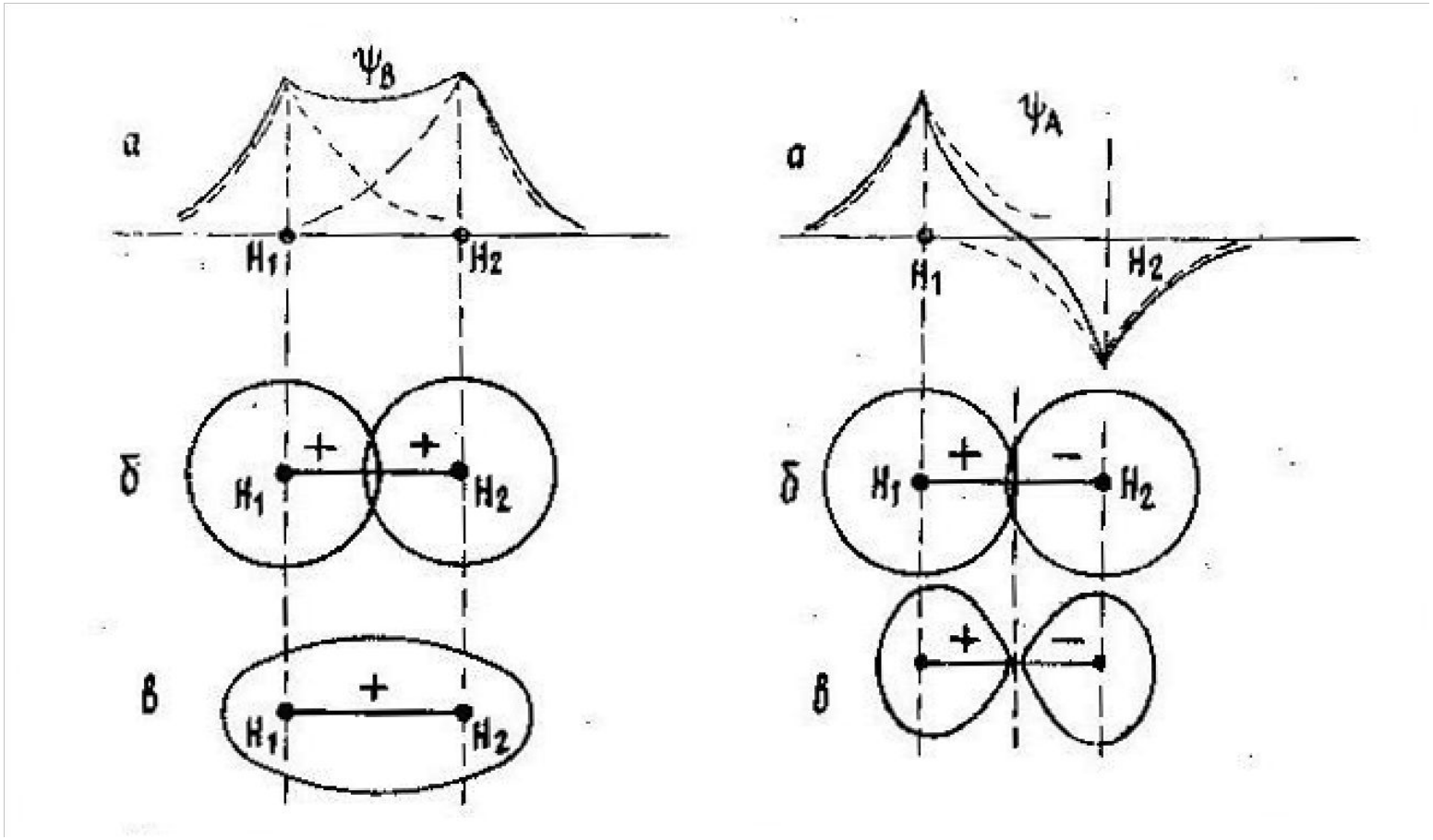
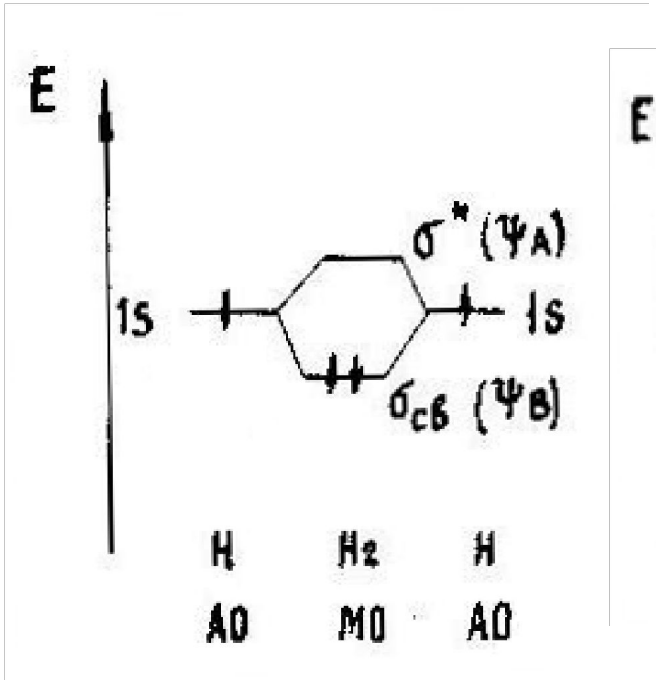
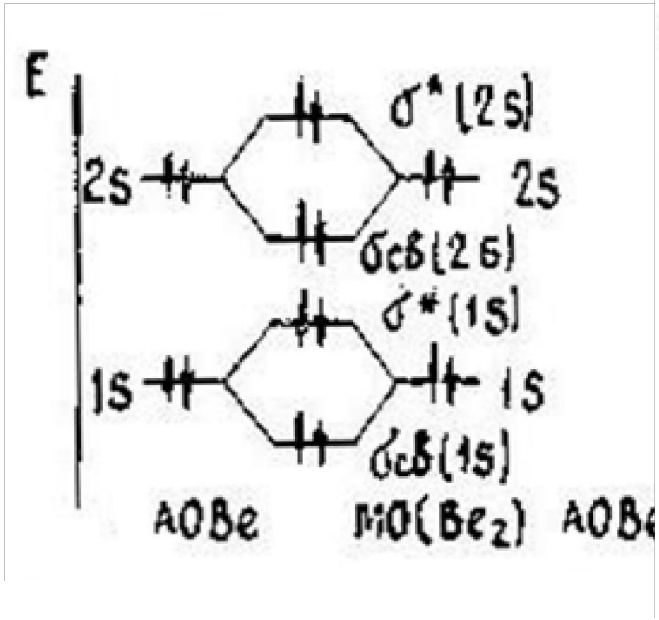
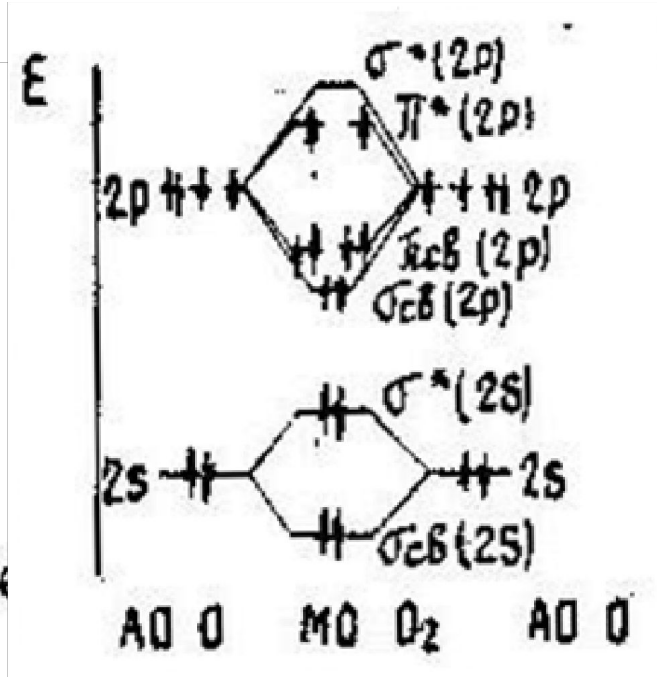


Иллюстрация методов МО на молекуле водорода:
а – связывающая Ψ_B и разрыхляющая Ψ_A МО;
б – проекция 1s-АО на ось, соединяющую ядра;
в – граничные поверхности МО



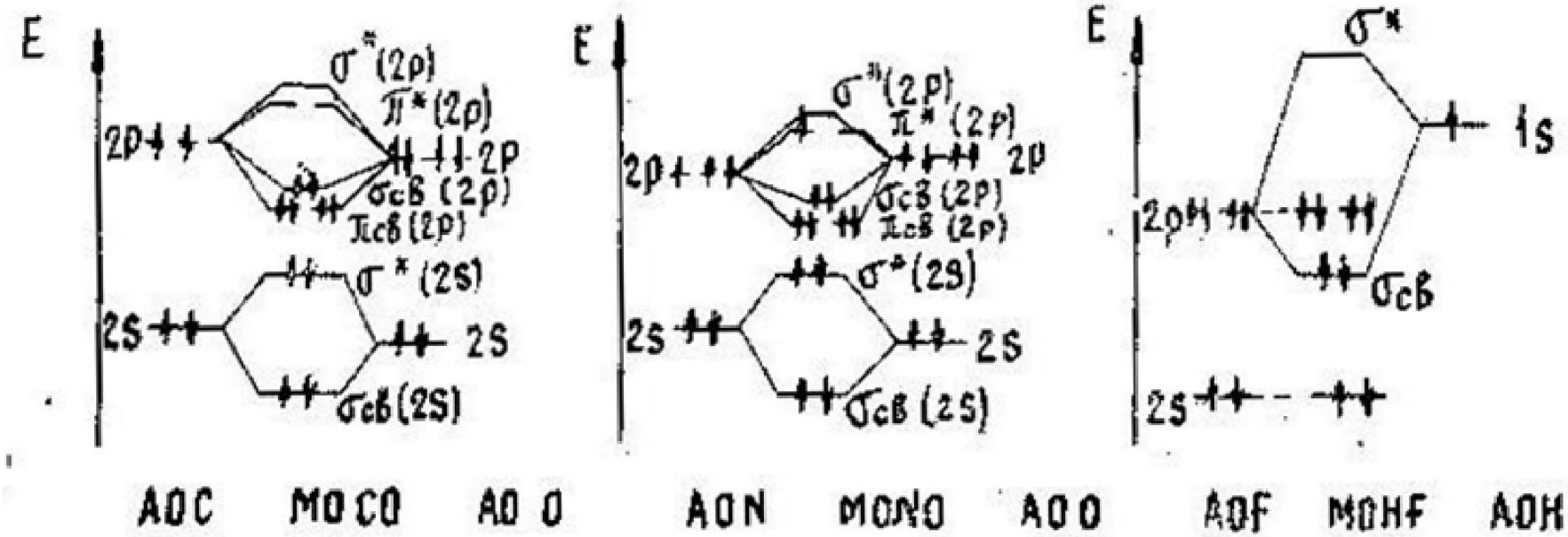




Заселение электронами уровней МО, как и АО в атоме, происходит последовательно с наименьшей по энергии МО, в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда. Совокупность МО, заполненных электронами, составляет электронную конфигурацию молекулы

H_2 $(\sigma_{1s})^2$

$$O_2\ [KK^*(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi^*_{2px})^1(\pi^*2_{py})^1]$$


E
σ*(2p)
π*(2p)
2p
2p
σcB (2p)
πcB (2p)
σ*(2s)
2s
2s
σcB(2s)
AOC
MOCO
AO O
E
σ*(2p)
π*(2p)
2p
2p
σcB (2p)
πcB (2p)
σ*(2s)
2s
2s
σcB (2s)
AON
MONO
AOO
E
σ*
1s
2p
σcB
2s
AOF
MOHF
AOH

Рассмотрим молекулу O_2.

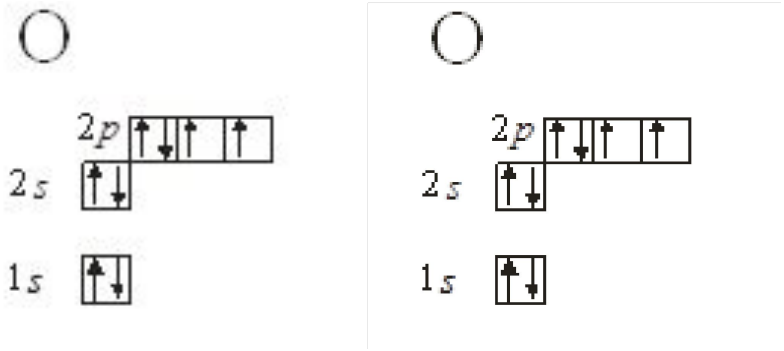
Электронная конфигурация атома кислорода

O $[1s^2\ 2s^2\ 2p^4]$.

На орбиталях молекулы O_2 распределены 12 валентных электронов, значит молекула имеет конфигурацию:

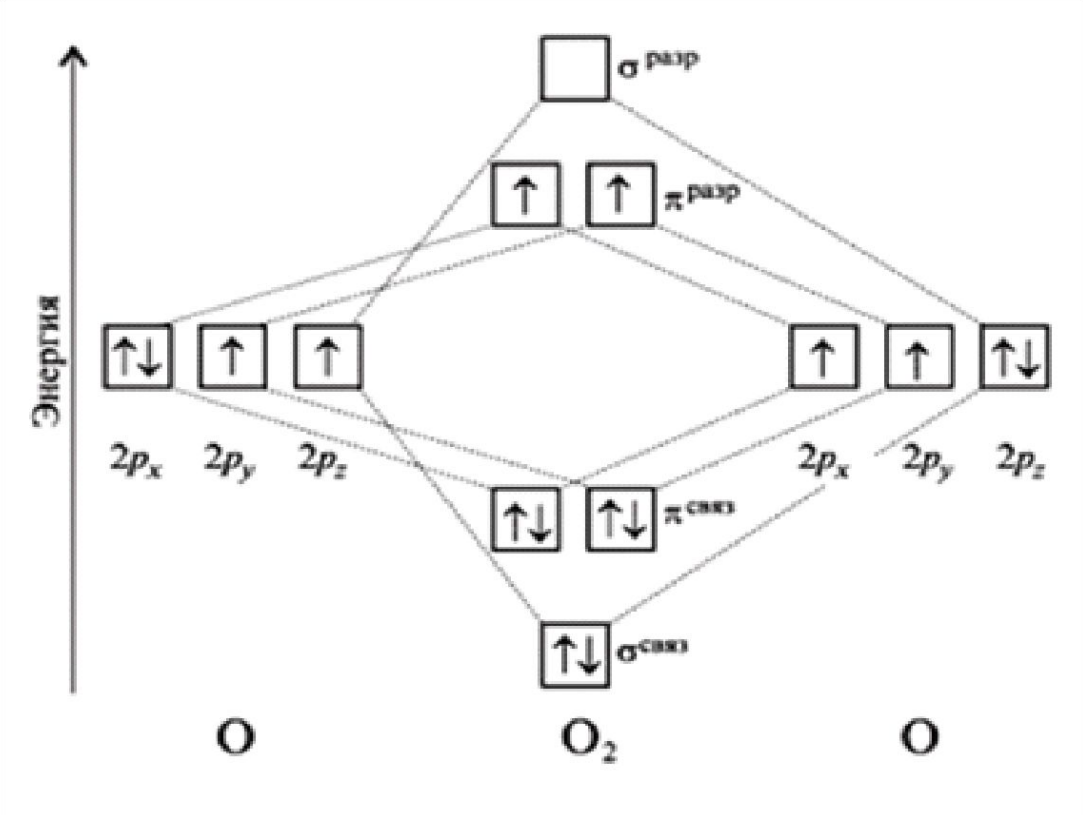
$$O_2\ [KK\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma^*_{2s})^2\ (\sigma_{2pz})^2\ (\pi_{2px})^2\ (\pi_{2py})^2\ (\pi^*_{2px})^1\ (\pi^*2_{py})^1].$$

Молекула кислорода по методу валентных связей не имеет неспаренных электронов и должна обладать диамагнитными свойствами, что не согласуется с экспериментальными данными



Метод молекулярных орбиталей подтверждает парамагнитные свойства кислорода, которые обусловлены наличием в молекуле кислорода двух неспаренных электронов.

Кратность* связи в молекуле кислорода равна (8 – 4) / 2 = 2.



КРАТНОСТЬ СВЯЗИ - число электронных пар, обобществлённых двумя соседними атомами молекулы в результате ковалентной химической **связи**.

Рассмотрим электронное строение ионов O_2^+ и O_2^-.

В ионе O_2^+ на его орбиталях размещаются 11 электронов, следовательно, конфигурация иона следующая:

$$O_2^+[KK^*(\sigma\, 2s)^2 (\sigma\, ^*2s)^2 (\sigma\, 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^1]$$

Кратность связи в ионе O_2^+ равна (8 – 3) / 2 = 2,5.

В ионе O_2^- на его орбиталях распределены 13 электронов. Этот ион имеет следующее строение:

$$O_2^- [KK^*(\sigma\, 2s)^2 (\sigma\, ^*2s)^2 (\sigma\, 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^2 (\pi^* 2p_y)^1]$$

Кратность связи в ионе O_2^- равна (8 – 5) / 2 = 1,5.

Ионы O_2^- и O_2^+ являются парамагнитными, так как содержат неспаренные электроны.

Задание 3. Вращательные спектры молекул

Выведите уравнения для: 1) расчета изменения энергии вращения двуатомной молекулы как жесткого ротатора при переходе ее на соседний, более высокий квантовый уровень энергии вращательного движения; 2) зависимости волнового числа вращательных линий в спектре поглощения двухатомной молекул от вращательного квантового числа; 3) расчета разности волновых чисел соседних линий во вращательном спектре поглощения двухатомной молекулы; 4) для вычисления равновесного межъядерного расстояния на основании значения разности волновых чисел соседних линий во вращательном спектр поглощения.

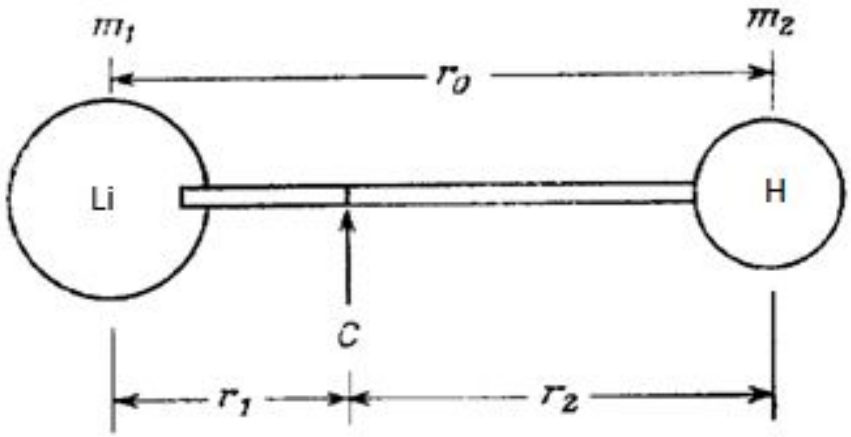
Вычертите схематически энергетические уровни вращательного движения двухатомной молекулы как жесткого ротатора. Как должны располагаться друг относительно друга вращательные квантовые уровни молекулы, не являющейся жестким ротатором? Нанесите пунктиром эти уровни на схему, вычерченную в предыдущем пункте. Нарисуйте схематически вращательный спектр поглощения двухатомной молекулы. Объясните причину немонотонного изменения интенсивности вращательных линий поглощения по мере увеличения энергии вращения молекулы.

На основании экспериментальных данных об изменении энергии вращения при переходе двухатомной молекулы А с третьего ($j = 3$) вращательного квантового уровня на четвертый ($j = 4$), определите: а) вращательную постоянную B_e ($см^{-1}$); б) энергию вращения молекулы А на нулевом, первом, втором, третьем, четвертом и пятом вращательных уровнях (Дж); в) момент инерции молекулы А ($кг \cdot м^2$); г) равновесное межъядерное расстояние в молекуле А (нм); д) сопоставьте

Квантово-механическое уравнение для расчета энергии вращательного движения $E_{вр}$ двухатомной молекулы $^{1}H^{7}Li$ как жесткого ротатора, полученное путем рассмотрения вращательного движения с позиций волнового уравнения Шредингера, имеет вид:

$$E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) = B_e\, h\, c \cdot j \cdot (j+1)$$

где $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; I – момент инерции молекулы; B_e – вращательная постоянная ($м^{-1}$)



Атомы массами m_1 и m_2 связаны жестким стержнем (связью) длиной

$$r_0 = r_1 + r_2$$

Концы молекулы вращаются вокруг точки с — центра тяжести, положение которого определяется условием равновесия

$$m_1 \bullet r_1 = m_2 \bullet r_2$$

Для двухатомной молекулы момент инерции вычисляется по формуле

$$I = \frac{1}{2} m r_e^2$$

где равновесное межъядерное расстояние r_e = const, поскольку молекула рассматривается как жесткий ротатор.

Переходы между уровнями определяются правилом отбора

$$\Delta j = \pm 1$$

Энергия перехода между двумя соседними уровнями равна $\Delta E_{вр} = hc\bar{\nu} = E''_{вр} - E'_{вр} = B_e\, h\, c \cdot j''\cdot(j''+1) - B_e\, h\, c \cdot j'\cdot(j'+1) =$

$$= B_e\, h\, c \cdot \left[(j'+1)\cdot((j'+1+1) - j'\cdot(j'+1)\right] =$$

а поскольку $j'' = j' + 1$, то $= B_e\, h\, c \cdot \left[(j'+1)\cdot(j'+2) - j'\cdot(j'+1)\right]$

$$\Delta E_{вр} = hc\bar{\nu} = E''_{вр} - E'_{вр} = 2B_e hc(j'+1)$$

Из уравнения следует, что зависимость волнового числа вращательных линий в спектре поглощения двухатомной молекулы вращательного квантового числа имеет вид:

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E_{вр}}{hc} = \frac{E''_{вр} - E'_{вр}}{hc} = \frac{2B_e\, h\, c\cdot(j'+1)}{h\cdot c} = 2B_e\, h\, c\cdot(j'+1)$$

В общем случае для перехода молекулы из состояния j в состояние (j + 1) $\bar{\nu}_{j\to j+1} = 2B_e\,(j+1)$

В общем случае для перехода молекулы из состояния j в состояние (j + 1) и из (j + 1) в (j + 2) разность волновых чисел соседних линий во вращательном спектре поглощения двухатомной молекулы будет

$$\Delta\nu = \nu_{j+1\to j+2} - \nu_{j\to j+1} = 2B_e\left[(j+2)-(j+1)\right] = 2B_e$$

Уравнение для вычисления равновесного межъядерного расстояния на основании значения разности волновых чисел соседних линий во вращательном спектре поглощения

$$r_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{8\pi^2 \cdot c \cdot B_e}{\mu \cdot h}} = \sqrt{\frac{8\pi^2 \cdot c \cdot \Delta\bar{\nu}}{2\mu h}} = \sqrt{\frac{4\pi^2 \cdot c \cdot \Delta\bar{\nu}}{\mu \cdot h}}$$

На основании экспериментальных данных об изменении энергии вращения при переходе молекулы с третьего (j = 3) на четвертый (j = 4) вращательный квантовый уровень определим вращательную постоянную B_e (Дж, $м^{-1}$ и $см^{-1}$) молекулы $^1H^7Li$, для которой $\Delta E_{вращ}$ = 119,440 $\cdot 10^{-23}$ Дж, следовательно, получим

$$B_e = \frac{\Delta E_{вр}}{2h\,c \cdot (j'+1)} = \frac{119.440 \cdot 10^{-23}\ Дж}{2 \cdot 6.62 \cdot 10^{-34}\ Дж \cdot с\ \ 3 \cdot 10^8\ м/с} = 3007\ м^{-1}$$

Определим энергию вращения молекулы $^1H^7Li$ на нулевом, первом, втором и третьем вращательных квантовых уровнях (Дж)

$$E_{вр,j=0} = B_e\, h\, c \cdot j \cdot (j+1) = 3007\, h\, c \cdot 0 \cdot (0+1) = 0$$

$$E_{вр,j=1} = B_e\, h\, c \cdot j \cdot (j+1) = B_e\, h\, c \cdot 1 \cdot (1+1) = 2B_e\, h\, c = 2 \cdot 3007hc$$

$$E_{вр,j=2} = B_e\, h\, c \cdot j \cdot (j+1) = B_e\, h\, c \cdot 2 \cdot (2+1) = 6B_e\, h\, c = 6 \cdot 3007hc = 57.351 \cdot 10^{-23}\, Дж$$

$$E_{вр,j=3} = B_e\, h\, c \cdot j \cdot (j+1) = B_e\, h\, c \cdot 3 \cdot (3+1) = 12B_e\, h\, c$$

Определим момент инерции молекулы $^1H^7Li$ (кг·м^2)

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I\, c} = 3007\ м^{-1}$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 B_e\, c} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}\, Дж \cdot c}{8 \cdot 3.14^2 \cdot 3007\ м^{-1}\, 3 \cdot 10^8\, м/c} \approx 9.3 \cdot 10^{-48}\, кг \cdot м^2$$

её приведенную массу (кг):

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1 \cdot 7}{1+7} \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}\,\text{кг} = 1{,}4525 \cdot 10^{-27}\,\text{кг}$$

и равновесное межъядерное расстояние (м и Å):

$$I = \mu \cdot r_e^2 \qquad r_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{9.3 \cdot 10^{-48}\,\text{кг} \cdot м^2}{1{,}4525 \cdot 10^{-27}\,\text{кг}}} = \sqrt{2{,}152} \cdot 10^{-10}\,м = 0.79 \cdot 10^{-10}\,м$$

Сопоставим полученную величину со справочными данными.