Молекулярные орбитали и уровни энергии (8 баллов)

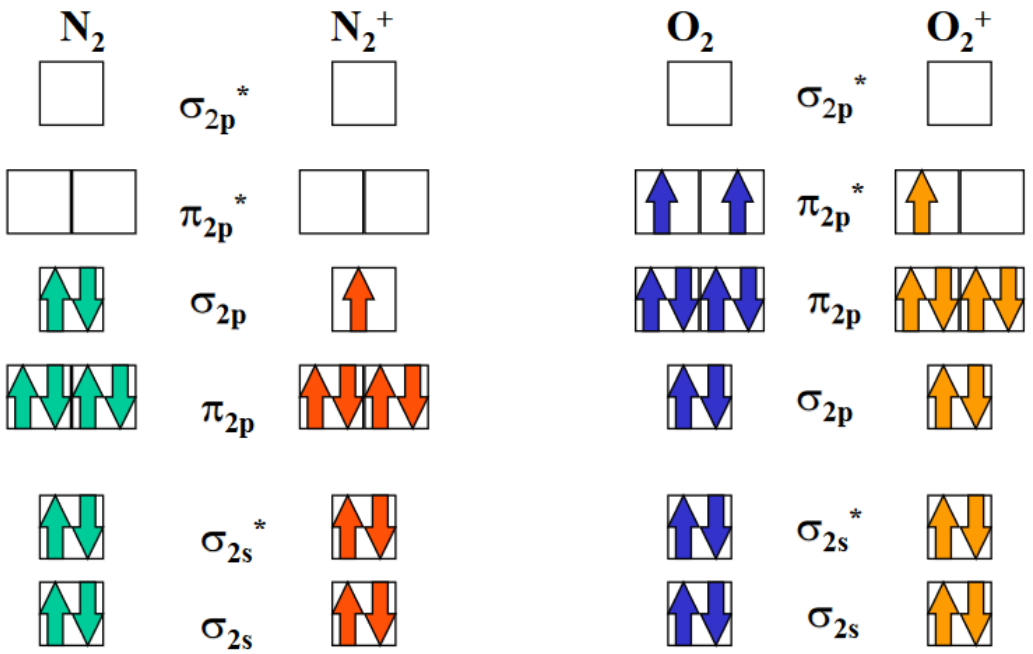
Автор – В.В. Еремин

Вопрос	1	2	3	4	5	**Всего**
Техн. баллы	3	3	2	3	1	**12**
Проверка						

1. В таблице приведены данные о двухатомных гомоядерных молекулах и положительных ионах. Заполните пустые места в таблице. Укажите частицы с одинаковым порядком связи и объясните (качественно), почему энергия связи у них заметно различается. **(3 балла)**

Частица	O_2	O_2^+	N_2^+	N_2
Энергия связи, кДж/моль	498	623	841	945
Длина связи, пм	121	112	112	110
Порядок связи	2	2.5	2.5	3
Число валентных электронов	12	11	9	10

Объяснение

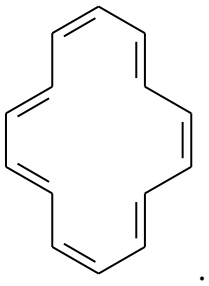


BO: 1/2(8-2) = 3 1/2[7-2] = 2.5 1/2(8-4) = 2 1/2(8-3) = 2.5

В ионе N_2^+ все электроны – на связывающих МО, в O_2^+ один электрон – на разрыхляющей МО. Последняя по энергии находится дальше от АО, чем связывающая МО, поэтому наличие электрона на ней уменьшает энергию связи.

По 0.25 балла за каждую клетку таблицы и 1 балл за любое разумное объяснение.

Аннулены – циклические углеводороды с сопряженной системой двойных связей. В названиях аннуленов число атомов С в цикле обозначают цифрой в квадратных скобках:



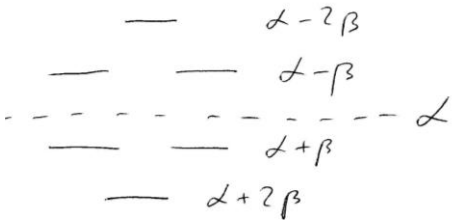
[14]Аннулен

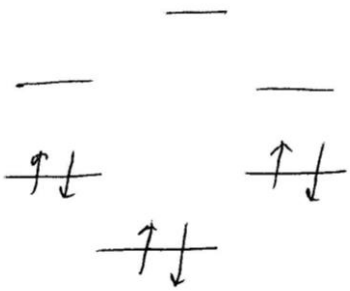
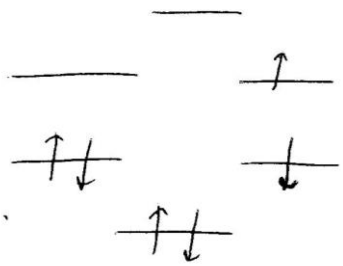
В рамках теории Хюккеля уровни энергии π-электронов для всех аннуленов выражаются формулой

$$E_n = \alpha + 2\cos\left(\frac{\pi}{N}\cdot n\right)\cdot\beta$$

где α и β – параметры молекулы (α называют кулоновским интегралом, β – резонансным интегралом, β < 0), N – число двойных связей в аннулене, n – номер уровня (n = 0, 1, …, N). Уровни с n = 0 и n = N однократно вырождены, все остальные вырождены двукратно.

2. Составьте диаграмму энергетических уровней для [6]аннулена, изобразите распределение электронов по уровням для основного и первого возбужденного состояния **(3 балла)**.

Расчет:	Схема уровней энергии
$E_0 = \alpha + 2\beta$ $E_1 = \alpha + \beta$ $E_2 = \alpha - 2\beta$ $E_3 = \alpha - 2\beta$ **1 балл**	 **1 балл**

Основное состояние	Первое возбужденное состояние
 **0.5 балла**	 **0.5 балла**

3. Найдите энергию резонанса в [6]аннулене (выразите через α и β)
(2 балла)

Расчет:

Энергия связывающей МО для изолированной двойной связи равна α + β. **1 балл**

Энергия резонанса: $E_{резон} = 6(\alpha + \beta) - (4(\alpha + \beta) + 2(\alpha + 2\beta)) = -2\beta$ **1 балл**

$E_{резон} = -2\beta$

4. Ниже приведены нормированные волновые функции [6]аннулена в приближении Хюккеля (φ_i обозначает $2p_z$-АО i-го атома углерода). Для каждой из них определите номер уровня n **(3 балла)**

Ψ	Номер уровня n
$0.5(\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_6)$	**1**
$0.5(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_6)$	**2**
$0.408(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$	**0**
$0.408(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$	**3**
$0.289(\varphi_1 - 2\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2\varphi_5 + \varphi_6)$	**2**
$0.289(\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 - 2\varphi_5 - \varphi_6)$	**1**

По 0.5 балла за каждое правильное отнесение

5. В электронном спектре [6]аннулена максимум наблюдается при 256 нм. Найдите значение β (в кДж/моль) **(1 балл)**

Расчет:

$$E_{НСМО} - E_{ВЗМО} = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{8} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{255 \cdot 10^{-9}} = 470\ 000 \text{ Дж/моль}$$

$\beta = -235$ кДж/моль