

### Молекулярные орбитали и уровни энергии (8 баллов)

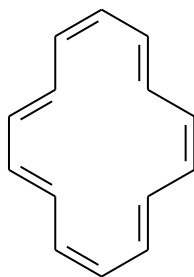
|             |   |   |   |   |   |              |
|-------------|---|---|---|---|---|--------------|
| Вопрос      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | <b>Всего</b> |
| Техн. баллы | 3 | 3 | 2 | 3 | 1 | <b>12</b>    |
| Проверка    |   |   |   |   |   |              |

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                    |     |     |     |     |
| Энергия связи, кДж/моль    | 498 | 623 | 841 | 945 |
| Длина связи, пм            | 121 | 112 | 112 | 110 |
| Порядок связи              |     |     |     |     |
| Число валентных электронов | 12  | 11  | 9   | 10  |

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  $\pi$ -электронов для всех аннуленов выражаются формулой

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

где  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры молекулы ( $\alpha$  называют кулоновским интегралом,  $\beta$  – резонансным интегралом,  $\beta < 0$ ),  $N$  – число двойных связей в аннулене,  $n$  – номер уровня ( $n = 0, 1, \dots, N$ ). 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 |
|---------|-----------------------|

|                    |                               |
|--------------------|-------------------------------|
| Основное состояние | Первое возбужденное состояние |
|--------------------|-------------------------------|

3. Найдите энергию резонанса в [6]аннулене (выразите через  $\alpha$  и  $\beta$ ) (2 балла)

|                      |
|----------------------|
| Расчет:              |
| $E_{\text{резон}} =$ |

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

| $\Psi$   | Номер<br>уровня<br>$n$ |
|--|------------------------|
| $0.5(\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_6)$                             |                        |
| $0.5(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_6)$                             |                        |
| $0.408(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$   |                        |
| $0.408(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$   |                        |
| $0.289(\varphi_1 - 2\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2\varphi_5 + \varphi_6)$ |                        |
| $0.289(\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 - 2\varphi_5 - \varphi_6)$ |                        |

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

Расчет:

$\beta =$             кДж/моль

Формула:

$$\Delta E = \frac{hcN_A}{\lambda}, h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}.$$