

# РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

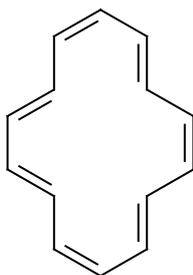
## ЗАДАЧА 1

Для описания  $\pi$ -электронных состояний молекулы бензола можно использовать модель свободных электронов, движущихся по окружности радиуса  $r$ . В этой модели уровни энергии электронов описываются выражением

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2m_e r^2},$$

где  $\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка,  $m_e = 9,11 \times 10^{-31}$  кг – масса электрона,  $n$  – квантовое число ( $n = 0, 1, 2 \dots$ ). Для каждого  $n$ , кроме  $n = 0$ , существуют два уровня с одинаковой энергией; уровень с  $n = 0$  невырожден.

1. Сколько  $\pi$ -электронов имеет молекула  $C_6H_6$ ?
2. Изобразите распределение  $\pi$ -электронов по энергетическим уровням в молекуле бензола (используйте те же принципы, что и при заполнении атомных орбиталей). Какое значение квантового числа  $n$  имеет высший заполненный уровень в основном электронном состоянии  $C_6H_6$ ? Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула  $C_6H_6$  в соответствии с этой моделью?
3. Рассчитайте радиус движения  $\pi$ -электронов в молекуле  $C_6H_6$ , если известно, что разница в энергии между высшим заполненным уровнем и низшим свободным уровнем составляет 600 кДж/моль. Определите длину связи С–С, если предположить, что  $\sigma$ -скелет бензола вписан в окружность, по которой движутся электроны.
4. [14]Аннулен – циклическое соединение с сопряженной системой связей, которое имеет плоскую структуру:



Определите молекулярную формулу этого соединения и число  $\pi$ -электронов в сопряженной системе связей. Можно ли считать это соединение ароматическим?

К  $\pi$ -электронной системе [14]аннулена можно применить модель движения по окружности, если считать, что длина окружности равна сумме длин связей С–С. Используя длину связи С–С, рассчитанную в п.3, определите разницу в энергии (в кДж/моль) между высшим заполненным и низшим свободным уровнями [14]аннулена.

## ЗАДАЧА 2

Некоторые контактные ионные пары, малоустойчивые в водных растворах, могут стабилизироваться в органических растворителях и характеризоваться константой образования:

$B^+ + B^- = B^+, B^-$  ( $K$ ). В конце 40-х годов Basolo F., а в начале 60-х Tobe M. опубликовали цикл работ по изучению кинетики взаимодействия дихлоро-бис-(этилендиамин)-кобальта(III) (далее  $ACl^+$ ) с азид-ионом ( $N_3^-$ ) в различных растворителях. Оказалось, что в водном растворе  $v = \frac{dC_{ACl^+}}{d\tau} = -k_3 \cdot C_{ACl^+}$ , причем  $k_3$  не зависит от  $[N_3^-]$ . В метанольном растворе кинетическое уравнение осталось таким же, однако  $k_3$  зависит от  $[N_3^-]$  (табл.).

$[N_3^-]$ , моль/л	0	0,001	0,002	0,006	<b>0,015</b>	<b>0,03</b>
$k_3 \cdot 10^3$	2,00	2,70	3,21	4,35	5,27	5,77

После добавления первых порций  $N_3^-$  к метанольному раствору одного из изомеров  $ACl^+$  наблюдается смещение полос поглощения в УФ-спектре. В случае другого изомера или обоих изомеров в водном растворе такого смещения не наблюдается.

1. Предложите механизм реакции в водном растворе.

2. Воспользовавшись фрагментом механизма



выведите зависимость  $k_3 = f([N_3^-])$  в метанольном растворе. Докажите, что приведенный фрагмент не описывает данные таблицы и является только частью механизма.

3. Для получения полного механизма дополните фрагмент еще двумя стадиями, одна из которых является лимитирующей ( $k_1$ ). Выведите полную зависимость  $k_3 = f([N_3^-])$  в метаноле.

4. Вычислите  $k_1$ ,  $k_2$  и  $K$ .

5. Почему реакцию в метаноле следует проводить в буферном растворе?

6. Опишите строение изомеров  $ACl^+$ .

7. Укажите изомер, соответствующий данным таблицы. Обоснуйте выбор.

8. Предскажите кинетическое уравнение для другого изомера.

### ЗАДАЧА 3

Для построения корреляций структура-свойство в современной органической химии широко используются разнообразные *топологические индексы*, которые представляют собой числа, рассчитываемые по структурной формуле молекулы. С помощью этих индексов можно, в частности, предсказывать разные физические свойства веществ, например, температуру кипения и ван-дер-ваальсов объем (т.е., собственный объем молекулы, определенный по зависимости объема вещества от давления).

Первые индексы были предложены в 1947 г. американским химиком Винером для выяснения зависимости температуры кипения алканов от их структуры. Винер ввел два индекса

–  $p$  и  $W$ , которые определяются по углеродному скелету следующим образом:  $p$  – число пар атомов углерода, разделенных ровно тремя связями C–C,

$$W = \sum_{k=1}^{n-1} k \cdot N_k,$$

где  $n$  – число атомов углерода в алкане,  $N_k$  – число всех углеродных цепочек, содержащих ровно  $k$  связей C–C.

Пример: для н-бутана C–C–C–C

$p = 1$  (три связи разделена только одна пара – крайние атомы углерода). Число цепочек разной длины:  $k = 1, N_1 = 3$  (3 связи C–C);  $k = 2, N_2 = 2$  (C1–C2–C3, C2–C3–C4);  $k = 3, N_3 = 1$  (C1–C2–C3–C4)

$$W = 1 \times 3 + 2 \times 2 + 3 \times 1 = 10.$$

1. Вычислите индексы  $p$  и  $W$  для изобутана и всех углеводородов  $C_5H_{12}$ .

2. Для неразветвленного алкана  $C_nH_{2n+2}$  определите:

а) индекс  $p(n)$

б) индекс  $W(n)$ , зная, что  $W(n)$  – многочлен 3-й степени, причем  $W(0) = W(1) = 0$ .

3. Выберите из следующих 4-х утверждений два верных:

Из 2-х изомеров изомер с бóльшим  $p$ :

- а) кипит при более низкой температуре;
- б) кипит при более высокой температуре.

Из 2-х изомеров изомер с бóльшим  $W$  имеет:

- с) бóльший ван-дер-ваальсов объём;
- д) меньший ван-дер-ваальсов объём.

При достаточно больших  $n$  (10–20) ван-дер-ваальсов объём  $V_{vdw}$  неразветвленного алкана пропорционален  $n$ . Для расчета  $V_{vdw}$  остальных алканов используют эмпирическое соотношение

$$V_{vdw} \approx CW^x$$

где  $W$  – индекс Винера,  $C$  и  $x$  – неизвестные коэффициенты, одинаковые для всех алканов.

4. Используя формулу для  $W(n)$  из вопроса 2, найдите неизвестные коэффициенты  $C$  и  $x$ , если известно, что  $V_{vdw}(n-C_{20}H_{42}) = 300$  мл/моль.

В работе Винера было установлено следующее эмпирическое соотношение:

$$\Delta t = \frac{a}{n^2} \cdot \Delta W + b \cdot \Delta p,$$

где  $\Delta t$  – разность температур кипения алкана и его *n*-изомера,  $\Delta W$  и  $\Delta p$  – разность их соответствующих индексов,  $a$  и  $b$  – неизвестные коэффициенты, одинаковые для всех алканов.

5. Используя данные таблицы, вычислите  $a$  и  $b$  и найдите температуру кипения изобутана, если температура кипения *n*-бутана равна  $-0.5$  °C.

Соединение	<i>n</i> -пентан	2-метилбутан	2,2-диметилпропан
$t_{\text{кип}},$ °C	+36.1	+27.9	+9.5

6. Предложите свой собственный топологический индекс и рассчитайте его для всех алканов от  $C_3$  до  $C_5$ . Необходимое условие: для любых двух веществ индексы должны различаться.