

Житомирський державний університет імені Івана Франка
Факультет природничий
Кафедра хімії

ІНСТРУКТИВНО-МЕТОДИЧНІ МАТЕРІАЛИ ДО
ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ

Обов'язкової освітньої компоненти

КВАНТОВА ХІМІЯ

Галузь знань	10 Природничі науки
Спеціальність	102 Хімія
Предметна спеціальність	-
Спеціалізація	-
Освітня програма	Хімія
Факультет/ННІ	природничий

Автори:

к.х.н., доцент Кусяк Наталія

к.х.н., доцент Кичкирук Ольга

Розглянуто та схвалено

на засіданні кафедри хімії

Протокол від « » червня 2024 р. № _____

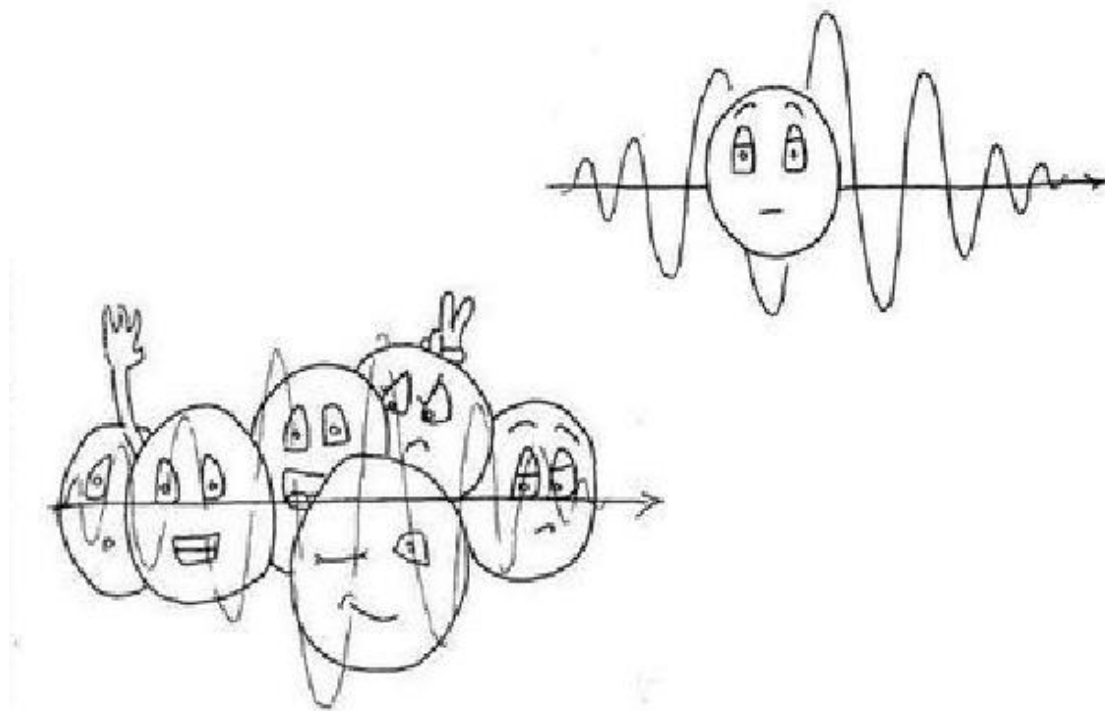
Завідувач кафедри _____ Олена АНІЧКІНА

Житомир 2024

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Н.В.Кусяк, О.Ю. Кичкиурк

**Інструктивно-методичні матеріали
для лабораторних занять обов'язкової освітньої компоненти
«Квантова хімія»
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти**



Спеціальність 102 Хімія

Житомир

2024

УДК 530.145, 544.03

*Рекомендовано до друку вченою радою Житомирського державного університету
імені Івана Франка
(Протокол № 11 від 25.06.2024 року)*

Рецензенти:

Роман Козакевич – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу хемосорбції та гібридних матеріалів Інституту хімії поверхні НАН України
Віталій Листван - кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка
Лілія Миронюк - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу фізики і технології фотоелектронних та магніточутливих матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім.І.М. Францевича НАН України

Н. В. Кусяк, О. Ю. Кичкирук Інструктивно-методичні матеріали до лабораторних занять з дисципліни «Квантова хімія» – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І.Франка, 2024. – 74 с.
Видання перше.

Запропоноване навчальне видання містить основні рекомендації до лабораторних занять відповідно до програми з квантової хімії для здобувачів спеціальності 102 Хімія.

УДК 530.145, 544.03

© Кусяк Н.В., Кичкирук О.Ю., 2024

© Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2024

ЗМІСТ

МОДУЛЬ 1 КВАНТОВА МЕХАНІКА

Лабораторне заняття № 1 Елементарні частинки та будова ядра	8
Лабораторне заняття № 2 Квантова фізика та класична механіка	15
Лабораторне заняття № 3.1 Основні постулати квантової механіки	22
Лабораторне заняття № 3.2 Основні постулати квантової механіки	25
Лабораторне заняття № 4.1 Квантові числа	31
Лабораторне заняття № 4.1 Квантові числа	38
Лабораторне заняття № 5 Загальний опис багатоелектронної системи	40

МОДУЛЬ 1 КВАНТОВА ХІМІЯ

Лабораторне заняття № 6 Метод молекулярних орбіталей молекул	45
Лабораторне заняття № 7 Метод молекулярних орбіталей молекул Хюккеля	51
Лабораторне заняття № 8 Метод валентних зв'язків та симетрія молекул	55
Лабораторне заняття № 9 Електричні властивості молекул	58
Лабораторне заняття № 10 Теорія кристалічного поля	61
Лабораторне заняття № 11 Теорія поля лігандів	70

ВСТУП

Метою викладання навчальної дисципліни "Квантова хімія" для здобувачів спеціальності 102 Хімія є формування уявлення про квантово-механічні підходи до елементарних частинок, будови ядра, квантової механіки, квантових чисел, методу молекулярних орбіталей, будови комплексних сполук, про основні методи розрахунку атомних та молекулярних систем.

Основними завданнями вивчення освітньої компоненти "Квантова хімія" є формування базових знань в області сучасної квантової хімії; придбання початкових навичок застосування пакетів квантово-хімічних програм; формування здатності аналізувати отримані результати, робити висновки про оптимальність застосування тих чи інших методів квантової хімії; формування уявлення про будову молекулярних та немoleкулярних речовин, про геометричну і електронну будову молекул і їх фізико-хімічні властивості; придбання знань, необхідних для використання наукової періодичної літератури в галузі квантової хімії тощо.

Основу інструктивно-методичних матеріалів складено відповідно до двох модулів: 1 «Квантова механіка» та 2 «Квантова хімія». В інструктивно-методичних матеріалах передбачені теоретичні питання, завдання та задачі для підготовки до заняття, інструкції до виконання практикуму окремих робіт, критерії оцінювання, список рекомендованої літератури.

ПРАВИЛА РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ ТА НАДАННЯ ПЕРШОЇ МЕДИЧНОЇ ДОПОМОГИ

1. Приступати до виконання завдання тільки після ознайомлення з його детальним описом. Уважно прочитати написи на етикетках, перш ніж узяти потрібний реактив. Не дозволяється визначати хімічні речовини на смак.
2. Усі реакції, що супроводжуються виділенням диму або газів (випарювання, кип'ятіння), концентрованими розчинами кислот і лугів виконувати тільки у витяжній шафі.
3. Визначаючи запах легкої речовини або газу, що виділяється, спрямовувати випари чи газ до носа легким рухом долоні.
4. Концентровані кислоти, а також концентрований розчин амоніаку потрібно розливати у витяжній шафі.
5. Економно використовувати газ, електричну енергію, дистильовану воду.
6. Працювати в лабораторії обов'язково в присутності іншої особи для надання працюючому допомоги в разі нещасного випадку, пожежі тощо.
7. Не дозволяється висипати чи виливати невикористані реактиви в реактивну склянку з метою дотримання чистоти реактивів.
8. Сухі речовини зі склянки потрібно брати спеціально призначеним для цього шпателем.
9. Не залишати на тривалий час реактиви відкритими. Корки від склянок класти верхнім кінцем донизу.
10. Особливу увагу в аналітичних дослідженнях слід приділяти чистоті посуду.
11. Потрібно чітко дотримуватись умов виконання аналітичної реакції, звертати увагу на кількість і концентрацію реактивів, зазначених у методиці.
12. Після закінчення роботи впорядкувати своє робоче місце і старанно вимити руки з милом.

Правила надання першої медичної допомоги

1. У випадку опіку (полум'ям пальника або нагрітих предметів) обпалене місце змочити концентрованим розчином калій перманганату, ще краще протерти це місце кристаликами калій перманганату так, щоб шкіра побуріла, або ж прикласти ватку, змочену рідиною від опіків (з аптечки). При сильних опіках негайно звертатися до лікаря.
2. При отруєнні гідроген сульфідом, хлором, парами бромю, нітроген оксидами, карбон (II) оксидом негайно вивести постраждалого на свіже повітря і терміново викликати лікаря.
3. Якщо на обличчя або руки потраплять бризки кислоти, треба негайно змити їх водою, після чого промити уражене місце розведеним розчином соди. Луги змивають водою до тих пір, поки постраждала ділянка шкіри не перестане бути слизькою. Потім промити її 2%-ним розчином оцтової кислоти.
4. При попаданні шкідливих речовин в очі слід негайно промити їх великою кількістю води, після чого звернутися до лікаря.

КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ

Оцінювання здобувачів вищої освіти здійснюється відповідно до «Положення про критерії та порядок оцінювання навчальних досягнень здобувачів вищої освіти Житомирського державного університету імені Івана Франка згідно з Європейською кредитною трансфернонакопичувальною системою» https://zu.edu.ua/offic/ocinjuvannya_zvo.pdf.

Оцінювання навчальних досягнень здобувачів вищої освіти за всіма видами навчальних робіт проводиться за поточним, модульним та підсумковим контролем. Кожен здобувач вищої освіти має виконати обов'язкові завдання, передбачені інструктивно-методичними матеріалами до лабораторних занять, методичними рекомендаціями до організації самостійної та індивідуальної роботи здобувачів вищої освіти, силабусом, навчальною та робочою програмою освітньої компоненти. Здобувач вищої освіти повинен виконати завдання, передбачені інструктивно-методичними матеріалами до лабораторних занять:

Критерії оцінювання навчальних досягнень здобувачів на лабораторному занятті освітньої компоненти "Квантова хімія"

№ лабораторного заняття:	Вид роботи:					Сумарна кількість балів
	ТП	РЗ	ТЗ/ХД	УО	ЕД/КМ	
1	30	30	30	10		100
2	30	30	30	10		100
3	30	30	30	10		100
4	30	30	30	10		100
5	30	30	30	10		100
6	30	30	30	10		100
7	30	30	30	10		100
8	30	30	30	10		100
9	30	30	30	10		100
10	30	30	30	10		100
11	30	30	30	10		100

ТП – відповідь на теоретичні питання;

РЗ - розв'язування задач;

ТЗ/ХД – виконання тестових завдань/хімічний диктант;

УО – участь в обговоренні;

ЕД/КМ – виконання експериментальних дослідів/комп'ютерне моделювання.

МОДУЛЬ 1

Квантова механіка

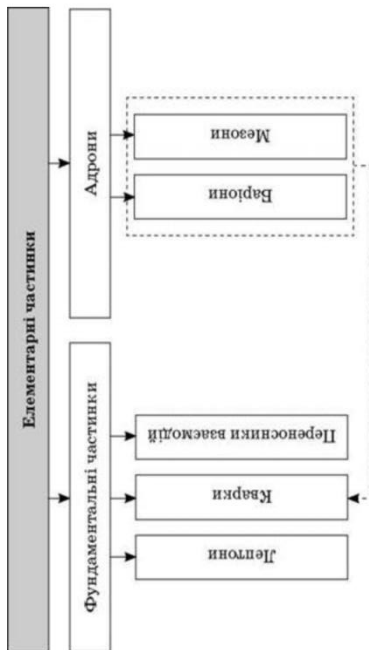
ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 1 (2 год)

Тема заняття: Елементарні частинки та будова ядра.

Порядок роботи в лабораторії. Техніка безпеки при роботі в лабораторії.

Опрацювання теоретичних питань:

- Адрони та лептони.
- Типи взаємодій елементарних частинок. Кварки. Мезоатоми.
- Ядро як динамічна система протонів і нейтронів. Ізотопи, ізобари та ізотони.
- Дефект маси та енергія зв'язку. Стійкі та нестійкі ядра.
- Природна радіоактивність.
- Ядерні реакції і перетворення хімічних елементів. Типи радіоактивних перетворень. Штучна радіоактивність.
- Теорія будови ядра атома Д.Д.Іваненка та Є.М.Патона.
- Енергія зв'язку ядра. Використання ядерної енергії в мирних цілях.



Назва частинки		Символ		Маса		Спін в одиницях \hbar	Електричний заряд, кратний заряду електрона e (частинка-античастинка)	Час життя, с		
		Частинки	Античастинки	в масах електрона m_e	в MeV					
Фотон		γ		0	0	1	0	Стабільний		
Лептони	Електронне нейтрино	ν_e	$\bar{\nu}_e$	0	0	1/2	0	Стабільне		
	Мюонне нейтрино	ν_μ	$\bar{\nu}_\mu$	0	0	1/2	0	Стабільне		
	Тау-нейтрино	ν_τ	$\bar{\nu}_\tau$	0	0	1/2	0	Стабільне		
	Електрон	e^-	e^+	1	0,511	1/2	-1 1	Стабільний		
	Мюон	μ^-	μ^+	207	105,66	1/2	-1 1	$2,2 \cdot 10^{-6}$		
	Тау-лептон	τ^-	τ^+	3492	1782	1/2	-1 1	$1,46 \cdot 10^{-12}$		
Адрони	Мезони	Пі-мезони		π^+	π^-	264,1	134,96	0	0	$1,83 \cdot 10^{-16}$
				π^+	π^-	273,1	139,57	0	1 -1	$2,6 \cdot 10^{-8}$
	Нукло-ни	Ка-мезони		K^+	K^-	966,4	493,67	0	1 -1	$1,2 \cdot 10^{-8}$
				K^0	\bar{K}^0	974,1	437,7	0	0	$K_S^0 - 8,9 \cdot 10^{-11}$ $K_L^0 - 5,2 \cdot 10^{-8}$
		Ета-нуль-мезон		η^0		1074	548,8	0	0	$2,4 \cdot 10^{-19}$
Гіперони	Протон		p	\bar{p}	1836,1	933,28	1/2	1 -1	Стабільний (?)	
	Нейтрон		n	\bar{n}	1838,6	939,57	1/2	0	10^3	
	Лямбда-гіперон		Λ^0	$\bar{\Lambda}^0$	2183,1	1115,6	1/2	0	$2,63 \cdot 10^{-10}$	
	Сигма-гіперони		Σ^+	Σ^-	2327,6	1189,4	1/2	1 -1	$8 \cdot 10^{-11}$	
			Σ^0	Σ^0	2333,6	1192,5	1/2	0	$5,55 \cdot 10^{-20}$	
			Σ^-	Σ^+	2343,1	1197,4	1/2	-1 1	$1,48 \cdot 10^{-10}$	

Приклад розв'язування задачі:

Приклад 1.1. Визначити, скільки ядер приходиться на 1г радіоактивного $^{90}_{38}\text{Sr}$ розпадається протягом одного року.

Розв'язання. Для визначення числа атомів, що містяться в 1 г $^{90}_{38}\text{Sr}$ використовуємо співвідношення

$$N = \nu N_A = \left(\frac{m}{M} \right) N_A$$

де N_A - стала Авогадро;

ν – число молей, що містяться у масі даного елемента;

M – молярна маса ізотопу.

Між молярною масою ізотопу та його відносною атомною масою існує співвідношення: $M = 10^{-3} A$ кг/моль. Для будь-якого ізотопу відносна атомна маса дуже близька до його масового числа A , тобто. для даного випадку $M = 10^{-3} \cdot 90$ кг/моль = $9 \cdot 10^{-2}$ кг/моль.

Використовуючи закон радіоактивного розпаду $N = N_0 e^{-\lambda t}$

де N_0 - початкове число ядер, що не розпалися, в момент $t = 0$;

N - число ядер, що не розпалися, в момент t ;

λ – стала радіоактивного розпаду.

Визначимо кількість ядер, що розпалися, $^{90}_{38}\text{Sr}$ протягом 1 року:

$$N_t = N_0 - N = N_0 (1 - e^{-\lambda t})$$

Враховуючи, що постійна радіоактивного розпаду пов'язана з періодом

напіврозпаду співвідношенням $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$, отримаємо $N_t = N_0 (1 - e^{-(\ln 2/T)t})$

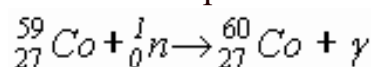
Підставляючи з урахуванням у вираз, маємо

$$N_t = N_A \frac{m}{10^{-3} A} (1 - e^{-(\ln 2/T)t})$$

Здійснивши обчислення за формулою, знайдемо

$$N_t = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \frac{10^{-3} \text{ кг}}{10^{-3} \cdot 90 \text{ кг / моль}} (1 - e^{-0,693 \cdot 1 \text{ год} / 27}) = 6,4 \cdot 10^{21}$$

Приклад 1.2. Обчислити в мегаелектронвольтах енергію ядерної реакції:



Чи виділяється чи поглинається енергія при цій реакції?

Розв'язання. Енергію ядерної реакції $\Delta E = \Delta m c^2$, де m - дефект мас реакції; c - швидкість світла у вакуумі.

Якщо Δm виражається в а.о.м., то формула набуде вигляду $\Delta E = 931 \Delta m$.

$$\Delta m = \left[\left(m_{\frac{59}{27}\text{Co}} + m_{\frac{1}{0}\text{n}} \right) - m_{\frac{60}{27}\text{Co}} \right]$$

Дефект маси дорівнює

Оскільки кількість електронів до і після реакції зберігається, то замість значень мас ядер скористаємося значеннями мас нейтральних атомів, які наводяться в довідкових таблицях:

$$m_{\frac{59}{27}\text{Co}} = 58,95182 \text{ а.о.м.}, \quad m_{\frac{1}{0}\text{n}} = 1,00867 \text{ а.о.м.}, \quad m_{\frac{60}{27}\text{Co}} = 59,95250 \text{ а.о.м.}$$

$$\Delta m = (59,96075 - 59,9525) \text{ а.о.м.} = 0,00825$$

Реакція йде із виділенням енергії, оскільки $\Delta m > 0$

$$\Delta E = 931 \text{ Мев} / \text{а.о.м.} \cdot 0,00825 \text{ а.о.м.} = 7,66 \text{ Мев}$$

Приклад 1.3. Маса атома ^{208}Pb дорівнює 207,9766 а.о.м. Розрахуйте енергію зв'язку нуклонів у ядрі та енергію, що припадає на один нуклон.

Розв'язання. Щоб знайти дефект маси, визначаємо механічну суму мас субатомних частинок в нукліді ($82 \text{ p} + 126 \text{ n} + 82 \text{ e}$):

$$m = 82 \cdot 1,007277 + 126 \cdot 1,008665 + 82 \cdot 0,0005486 = 209,7335 \text{ (а.о.м.)}$$

$$\text{Тоді } \Delta m = 209,7335 - 207,9766 = 1,7569 \text{ (а.о.м.) або } \Delta m = 1,7569 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-27} = 2,9175 \cdot 10^{-27} \text{ (кг)}$$

Тепер можна визначити енергію, що відповідає цьому дефекту маси або практично енергію зв'язку нуклонів у ядрі:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 2,9175 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot (2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2 = 2,6223 \cdot 10^{-10} \text{ (Дж} \cdot \text{атом}^{-1}\text{)}$$

В ядерній фізиці таку енергію задають або в одиницях СІ (Дж·моль⁻¹), або у несистемних одиницях (ев·атом⁻¹). Скористаємось коефіцієнтами переведення:

$$\Delta m_1 = \frac{\Delta m}{\text{p} + \text{n}} = \frac{1,7569}{208} = 0,008447 \text{ (а.о.м.} \cdot \text{нуклон}^{-1}\text{)}$$

Важливо запам'ятати, що маса в 1 а.о.м. еквівалентна 931,5 Мев, тоді $\Delta E_1 = 0,008447 \cdot 931,5 = 7,864 \text{ (Мев} \cdot \text{нуклон}^{-1}\text{)}$.

Аналогічні розрахунки можна виконати для інших нуклідів елементів та побудувати графік залежності енергії зв'язку, що припадає на один нуклон від масового числа (рис. 1). Аналіз графіка свідчить про те, що спочатку ΔE_1 помітно зростає від нуля у Протія (^1H), який не має взаємодії між нуклонами в ядрі, до приблизно восьми в Оксигену (^{16}O), а далі практично не змінюється. Слід відзначити, що зростання ΔE_1 у легких елементів майже пропорційне числу нуклонів у першому ступені, а не у квадраті, що було б, якби кожний нуклон взаємодіяв із кожним з інших нуклонів.

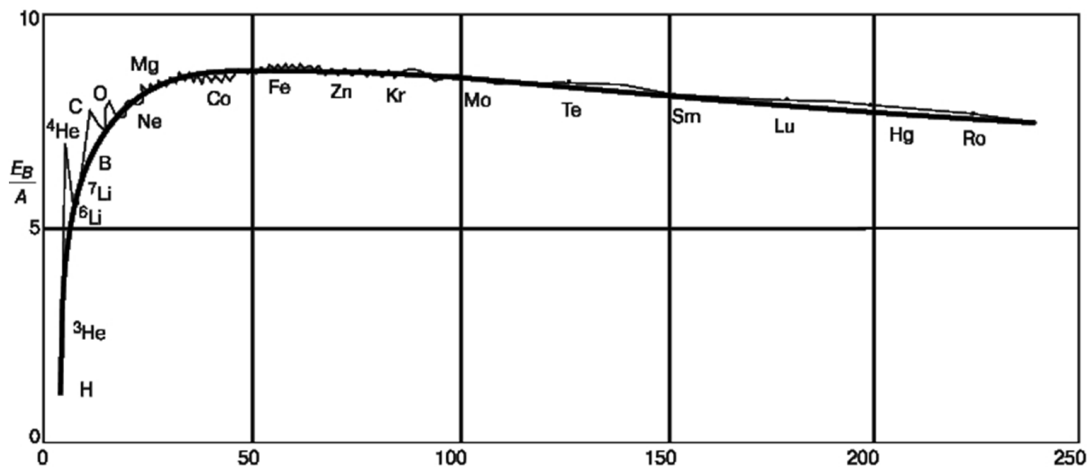


Рис. 1. Середня енергія зв'язку нуклонів (eB/A), що припадає на один нуклон

У такому випадку можна вважати, що між нуклонами практично не реалізується далекодіюча взаємодія, а до величини ΔE_1 робить внесок переважно короткодіюча взаємодія. Ось чому спочатку, до Оксигену, ΔE_1 зростає, поки не досягається своєрідне координаційне оточення нуклона своїми сусідами та утворення першого шару нуклонів, у якому відбувається короткодіюча взаємодія. Інші нуклони в елементів після Оксигену формують наступні шари нуклонів, які взаємодіють із вихідним нуклоном за рахунок далекодіючих сил. Внеском останніх в ΔE_1 можна знехтувати, тому від Оксигену і далі ΔE_1 коливається біля величини 8 MeV, яка відповідає саме за короткодіючу взаємодію. Таке обґрунтування досить примітивне, але воно дає змогу пояснити стабільність ядер у центрі та їх схильність до злиття в лівій та до ділення у правій частинах графіка.

Більш наукове пояснення вимагає застосування теорії оболонкової моделі ядра, яка нині перебуває на стадії становлення і є предметом дослідження теоретичної фізики, а не хімії.

Приклад 1.4. Ентальпія реакції $2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{N} + 6 \text{H}$ становить $\Delta H^0 = 2332,4$ кДж на 2 моль NH_3 . Розрахуйте дефект маси при утворенні одного зв'язку та молекули NH_3 з атомів.

Розв'язання. Спочатку визначаємо енергію одного зв'язку N – H в молекулі NH_3

$$E_{\text{N-H}} = \frac{\Delta H^0}{6} = \frac{2332,4}{6} = 388,7 \text{ (кДж/моль)}.$$

Тоді при утворенні цього зв'язку дефект маси:

$$\Delta m_1 = \frac{E_{\text{N-H}}}{c^2} = \frac{388700}{(2,998 \cdot 10^8)^2} = 4,325 \cdot 10^{-12} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}, \text{ або } 4,325 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1},$$

або $4,325 \cdot 10^{-9}$ а.о.м.·зв'язок⁻¹.

Для молекули, яка містить три таких зв'язки:

$\Delta m = 3 \cdot \Delta m_1 = 3 \cdot 4,325 \cdot 10^{-12} = 1,2975 \cdot 10^{-11} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, або $1,2975 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, або $1,2975 \cdot 10^{-9}$ а.о.м.·молекула⁻¹.

Якщо порівняти дефекти мас при утворенні нуклідів із дефектами мас при утворенні молекул, то неважко дійти висновку, що останні не має сенсу враховувати при визначенні молекулярних та молярних мас, які, виходячи з принципу адитивності маси, можна розраховувати як суму умовних мас атомів, що входять до складу молекули.

Завдання та розв'язування задач:

- 1.1.** Які частинки утворюють ядро атома цинку? Скільки їх?
- 1.2.** Чому міцність ядер зменшується під час переходу до важких елементів?
- 1.3.** Як і у скільки разів зміниться кількість ядер радіоактивної речовини за час, що дорівнює трьом періодам напіврозпаду?
- 1.4.** Як зміниться положення хімічного елемента у ПС після двох α -розпадів ядер його атомів?
- 1.5.** Як зміниться положення хімічного елемента в ПС після послідовних одного α -розпаду та двох β^- -розпадів ядер його атомів?
- 1.6.** Поясніть безперервність енергетичного спектра β^- -частин.
- 1.7.** Чи зміниться хімічна природа елемента при випромінюванні його ядром *кванта* ?
- 1.8.** При радіоактивному розпаді випромінюються частки, електрони і фотони. Чи завжди природний радіоактивний розпад ядер супроводжується випромінюванням такого складу?
- 1.9.** Під дією яких частинок (α -часток, нейтронів) ядерні реакції ефективніші?

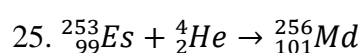
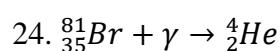
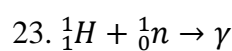
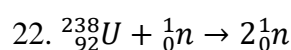
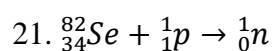
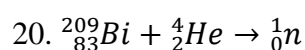
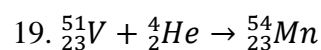
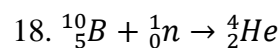
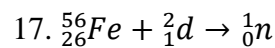
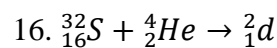
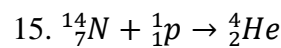
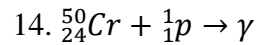
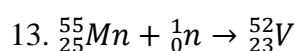
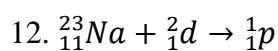
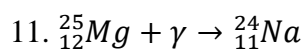
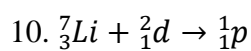
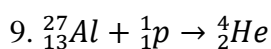
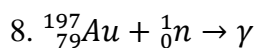
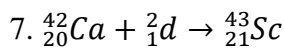
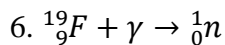
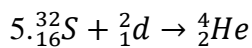
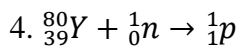
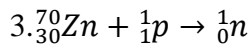
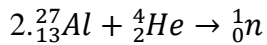
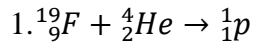
- 1.10. В результаті якої реакції відбувається перетворення ядер ${}_{92}^{238}\text{U}$ на ядра ${}_{94}^{239}\text{Pu}$.
- 1.11. Чому розподіл важких ядер та синтез атомних ядер супроводжується виділенням великої кількості енергії?
- 1.12. Наведіть аргументи, які свідчать, що у складі ядра може бути електронів.
- 1.13. Як довести незалежність ядерних сил ?
- 1.14. Чому γ -випромінювання не слід вважати типом радіоактивності?
- 1.15. Які фізичні процеси застосовуються для реєстрації елементарних частинок?
- 1.16. Чим зумовлена втрата енергії α -частинками під час їхнього руху в повітрі?
- 1.17. При вивченні випромінювання радіоактивного препарату було виявлено α -частинки з двома різними довжинами пробігу. Який висновок можна зробити з цього факту?
- 1.18. Період напіврозпаду радіоактивного аргону ${}_{18}^{41}\text{Ar}$ дорівнює 110 хв . Визначити час, протягом якого розпадається 25% від початкової кількості атомів.
- 1.19. Період напіврозпаду ізотопу ${}_{27}^{60}\text{Co}$ дорівнює приблизно 5,3 року . Визначити постійну розпаду та середню тривалість життя атомів цього ізотопу.
- 1.20. За рік розпалося 60% ядер деякого вихідного радіоактивного елемента. Визначити період напіврозпаду цього елемента.
- 1.21. Визначити постійну розпаду та кількість атомів радону, що розпалися протягом доби, якщо первісна маса радону 10г .
- 1.22. Обчислити енергію ядерної реакції ${}_{1}^{2}\text{H} + {}_{3}^{7}\text{Li} \rightarrow 2 {}_{2}^{4}\text{He} + {}_{0}^{1}\text{n}$.
- 1.23. Яка кількість енергії звільняється при з'єднанні одного протона та двох нейтронів до атомного ядра?
- 1.24. При термоядерній взаємодії двох дейтронів можливі утворення двох типів: 1) ${}_{2}^{3}\text{He}$ та 2) ${}_{1}^{3}\text{H}$. Визначити теплові ефекти цих реакцій.
- 1.25. Ядро, що складається з 92 протонів та 143 нейтронів, викинуло α -частку. Яке ядро утворилося внаслідок α -розпаду? Визначити дефект маси та енергію зв'язку ядра, що утворилося.
- 1.26. Обчислити дефект маси, енергію зв'язку та питому енергію зв'язку елемента ${}_{12}^{24}\text{Mg}$.
- 1.27. Визначити максимальну кінетичну енергію електрона, що вилітає при β -розпаді нейтрону. Написати рівняння розпаду.
- 1.28. Визначити максимальну енергію β -частинок при β -розпаді тритію. Написати рівняння розпаду.

1.29. На який елемент перетворюється ${}_{92}^{238}\text{U}$ після трьох α -розпадів та двох β -перетворень?

1.30. Обчислити енергію термоядерної реакції ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$.

1.31. Обчислити дефект маси, енергію зв'язку ядра і питому енергію зв'язку елемента ${}_{47}^{108}\text{Ag}$.

СХЕМИ ЯДЕРНИХ ПРОЦЕСІВ



Дата

Підпис викладача

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 2 (2 год)

Тема заняття: Квантова фізика та класична механіка.

Опрацювання теоретичних питань:

- Відкриття електрона. Основні характеристики α -, β - і γ - променів.
- Досліди Резерфорда по розсіюванню α -частинок. Планетарна модель атома.
- Корпускулярно-хвильовий дуалізм випромінювання. Кванти. Рівняння Планка.
- Спектри атомів. Теорія атома Гідрогену за Бором.
- Корпускулярно-хвильовий дуалізм частинок. Хвилі де Бройля.
- Принцип невизначеності В.Гейзенберга.

Фундаментальні константи та перевідні множники:

$$\begin{array}{ll} h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} & m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \\ \hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} & 1 \text{ eV} = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \\ q_e = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} & a_0 = 0.0529 \text{ нм} = 0.529 \text{ \AA} \end{array}$$

Енергія кванта: $\varepsilon = h\nu$ или $\varepsilon = \hbar\omega$.

Імпульс фотона: $p = \frac{h}{\lambda}$

(впливає з релятивістської енергії частинки з нульовою масою спокою і

енергії кванта: $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2, m_0 = 0, E = h\nu$).

Співвідношення між частотою, періодом, швидкістю та довжиною хвилі:

$$\nu = \frac{1}{T} \quad \lambda = VT = \frac{V}{\nu} .$$

Зміна довжини хвилі під час комптонівського розсіювання:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta) .$$

Комптонівська довжина хвилі

$$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} .$$

Довжина хвилі де Бройля:

$$\lambda_D = \frac{h}{p}$$

(виходить за аналогією з імпульсом фотона, якщо вважати, що частинці відповідає довжина хвилі, як у випадку кванта світла).

Формула Рідберга для спектральних серій гідрогенподібних атомів:

$$\Delta E = RZ^2 \left(\frac{1}{n_{\text{кін}}^2} - \frac{1}{n_{\text{поч}}^2} \right), \quad \Delta E = h\nu$$

$$R = 13.6 \text{ eV}$$

Умова квантування орбітального моменту електрона в атомі Н за теорією Бора:

$$M_z = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Радіус першої (нижчої) орбіти в атомі водню (радіус Бора, атомна одиниця довжини):

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{km_e e^2}$$

Магнітна та електрична постійні, постійна Кулона:

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн} / \text{м} = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Н} / \text{А}^2$$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$$

$$k_{\text{Кулон}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.99 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{Кл}^2$$

Величини, що характеризують магнітне поле:

$$B = \mu_0 \mu \frac{I}{2R}$$

$$\mu = ISn$$

- магнітна індукція в центрі кругового провідника радіусом R зі струмом I .

- магнітний момент рамки площею S зі струмом I . \mathbf{n} - вектор нормалі до рамки.

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m}$$

- магнетон Бора, одиниця магнітного моменту в атомній фізиці.

Приклад розв'язування задачі:

Приклад 2.1. На поверхню води падає вузький монохроматичний пучок променів з довжиною хвилі $0,775 \text{ нм}$. На якій глибині інтенсивність γ – променів зменшиться у 100 разів?

Розв'язання. Ослаблення інтенсивності γ – променів визначається з формули

$$J = J_0 e^{-\mu x}$$

звідки $\frac{1}{k} = \frac{J}{J_0} = e^{-\mu x}$, де J_0 – інтенсивність падаючого пучка - променів; J – їх інтенсивність на глибині x ; μ – коефіцієнт лінійного ослаблення.

Розв'язуючи рівняння (1) щодо x , знаходимо

$$\ln(k) = \mu \cdot x; \quad x = \frac{\ln k}{\mu}$$

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Для визначення μ обчислимо енергію γ - квантів:
 h - стала Планка; c – швидкість світла у вакуумі.

Підставляючи числові значення, отримаємо:

$$\varepsilon = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{7,75 \cdot 10^{-13} \text{ м}} = 2,56 \cdot 10^{-13} \text{ Дж} = 1,6 \text{ MeV}$$

За графіком (дивись додаток) залежності лінійного коефіцієнта ослаблення γ – променів від їхньої енергії знаходимо $\mu = 0,06 \text{ см}^{-1}$.

Підставляючи це значення μ у формулу, знаходимо

$$x = \frac{\ln 100}{0,06 \text{ см}^{-1}} = 76,75 \text{ см.}$$

Приклад 2.2. Синє світло має довжину хвилі 450 нм . Визначте частоту, хвильове число та енергію кванта цього світла.

Розв'язання. Скористаємось рівнянням Планка—Ейнштейна $E = h\nu$ та співвідношеннями $\nu = \frac{c}{\lambda}$ та $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$.

$$\text{Тоді: } \tilde{\nu} = \frac{1}{4,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}} = 22222 \text{ см}^{-1}; \quad \nu = \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{450 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 6,66 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1};$$

і, нарешті, $E = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 6,66 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} = 4,41 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

У цьому розрахунку знайдено енергію, що припадає на 1 фотон синього світла. За необхідності можна знайти більш реальну величину, яка відповідає 1 моль фотонів: $E' = E \cdot N_A = 4,41 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 265482$ (Дж/моль) або 265,5 кДж/моль.

Приклад 2.3. Мінімальна енергія, необхідна для вибивання електрона з поверхні міді, дорівнює $6,7 \cdot 10^{-19}$ Дж. Визначте довжину хвилі, частоту, хвильове число фотонів із такою енергією та вкажіть їх місце у спектрі електромагнітного випромінювання.

Розв'язання.

Хвильове число – величина зворотна від довжини хвилі:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2,96 \cdot 10^{-5} \text{ см}} = 33784 \text{ см}^{-1}.$$

За величинами E , λ та ν такий фотон відповідає у спектрі електромагнітного випромінювання ультрафіолетовим хвилям.

Отже, якщо пропустити біле світло лампи розжарювання крізь скляну призму, отримаємо спектр видимого світла, в якому кольори монотонно переходять один в інший: фіолетовий в синій, синій у зелений, зелений у жовтий (рис. 2). У такому спектрі немає чорних областей, тому він зветься безперервним спектром. Прикладом такого спектра є веселка, яка утворюється під час проходження сонячного світла крізь краплини дощу або туману.



Рис. 2. Безперервний спектр видимого світла

Не усі джерела світла дають безперервний спектр. Так, якщо до скляної трубки, з якої попередньо викачали повітря, помістити газоподібний водень та створити у трубці електричний розряд, то виникатиме спектр водню, що складатиметься з окремих монохроматичних компонентів, між якими існуватимуть чорні поля (області). Такий спектр називають лінійчатим, він характерний для окремих речовин, у першу чергу газоподібних атомів, і може бути використаний для ідентифікації цих речовин (рис. 3). Так, у спектрі, отриманому від Сонця, було відкрито новий елемент, а згодом його одержали в лабораторних умовах, і нині він відомий як Гелій.



Рис. 3. Лінійчаті спектри атомів Гелію (а) та Гідрогену (б)

З різноманітних лінійчатих спектрів найпростішим є спектр Гідрогену (рис. 3, а), який розглянемо детальніше.

Спектр випромінювання Гідрогену складається з шести пакетів ліній (рис. 4), які мають назви:

серія *Лаймана* (від 82259 до 109678 cm^{-1}), яку відкрито у 1906 р.,

Бальмера (від 15233 до 27420 cm^{-1}) — 1885 р.,

Пашена (від 5332 до 12186 cm^{-1}) — 1908 р.,

Брекетта (від 2468 до 6855 cm^{-1}) — 1922 р.,

Пфунда (від 1341 до 4387 cm^{-1}) — 1924 р.,

Хемпфрі (від 809 до 3048 cm^{-1}).

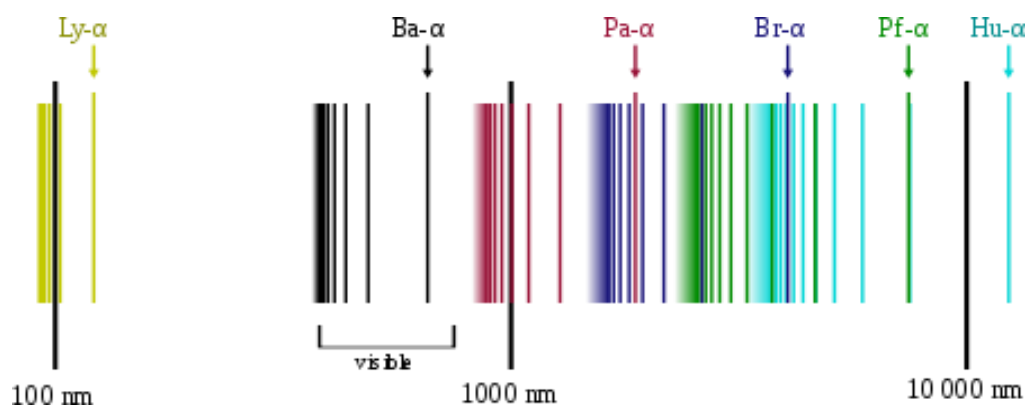


Рис. 4. Серії ліній у спектрі Гідрогену (*Ly* – серія Лаймана, *Ba* – Бальмера, *Pa* – Пашена, *Br* – Брекетта, *Pf* – Пфунда, *Hn* – Хемпфрі).

Зверніть увагу на те, що серія Брекетта дещо перекривається з серіями Пашена і Пфунда, а Хемпфрі — з серіями Брекетта та Пфунда. Кожна серія складається з набору ліній, відстань між якими при русі в бік високочастотної області стає усе менше й менше. Тому в кінці кожної серії ці лінії зливаються у безперервний спектр (континуум), у якого відстань між сусідніми лініями менша за енергію теплового руху електрона.

Приклад 2.4. Визначте значення граничних енергій для серій Лаймана ($\tilde{\nu} = 82259 - 109678 \text{ см}^{-1}$) та Бальмера ($\tilde{\nu} = 15233 - 27420 \text{ см}^{-1}$).

Розв'язання. Скористаємось рівнянням Планка—Ейнштейна:

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu} .$$

Для серії Лаймана:

$$E_1 = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 82259 \text{ см}^{-1} = 1,634 \cdot 10^{-18} \text{ Дж};$$

$$E_\infty = 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \cdot 109678 = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ (Дж)}.$$

Отже, це відповідає ультрафіолетовим хвилям.

Для серії Бальмера:

$$E_1 = 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \cdot 15233 = 3,026 \cdot 10^{-19} \text{ Дж};$$

$$E_\infty = 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \cdot 27420 = 5,447 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж)}.$$

Серія відповідає ультрафіолетовим та видимим хвилям.

Завдання та розв'язування задач:

- 2.1 Обчислити товщину шару половинного послаблення за умови, що вузький пучок γ -випромінювання з енергією 1,25 МеВ проходить через екран свинцю.
- 2.2 Знайти товщину шару половинного послаблення алюмінію для рентгенівських променів деякої довжини хвилі, якщо відомо, що масовий коефіцієнт поглинання алюмінію для цієї довжини хвилі дорівнює $5.3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Густина алюмінію $2.7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
- 2.3 Визначити, як зміниться інтенсивність вузького пучка γ -променів під час проходження через екран, що з двох плит: алюмінієвої – товщиною 10 см і залізної – товщиною 5 см. Коефіцієнт лінійного послаблення Al $\mu = 0,1 \text{ см}^{-1}$, а Fe $\mu = 0,3 \text{ см}^{-1}$.
- 2.4 Як зміниться ступінь послаблення γ -променів при проходженні через свинцевий екран, якщо довжина хвилі цих променів $0,0041 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ і $0,0082 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, товщина екрану 1 см?
- 2.5 Обчислити товщину шару половинного послаблення для свинцевого екрану, через який проходить вузький монохроматичний пучок γ -променів з довжиною хвилі $0,006 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.
- 2.6 Яка енергія γ -променів, якщо при проходженні через шар заліза завтовшки 3,15 см інтенсивність випромінювання слабшає в 4 рази?
- 2.7 Через екран, що складається з двох плит: свинцевої - товщиною 2 см і залізної - товщиною 5 см - проходить вузький пучок γ -променів з енергією 3 МеВ. Визначити, у скільки разів зміниться інтенсивність γ -променів під час проходження цього екрана.
- 2.8 Розрахувати товщину захисного водяного шару, який послаблює інтенсивність γ -випромінювання з енергією 1,6 МеВ в 5 разів.

- 2.9** На залізний екран падає вузький монохроматичний пучок γ -променів, довжина хвилі яких $0,124 \cdot 10^{-2}$ нм. Знайти товщину шару половинного поглинання заліза.
- 2.10** Якою є енергія γ -променів, якщо при проходженні через шар алюмінію товщиною 5 см інтенсивність випромінювання слабшає в 3 рази?
- 2.11** Обчислити товщину шару половинного поглинання свинцю, через який проходить вузький монохроматичний пучок γ -променів з енергією 1,2 МеВ.
- 2.12** Довжини хвиль видимої частини спектра знаходяться в межах від $\lambda_1 = 0,4$ мкм до $\lambda_2 = 0,75$ мкм. У яких межах укладена енергія квантів світла і швидкості електронів, енергія яких дорівнює енергії квантів?
($3 \cdot 10^{-1} - 1,66$ eV, $1,04 \cdot 10^6 - 7,62 \cdot 10^5$ м/с).
- 2.13** Потужність P сонячного світлового потоку опівдні біля поверхні Землі $1,3$ кВт/м². Вважаючи потік монохроматичним з $\lambda = 0,6$ мкм, визначити число фотонів, що падають на 1 см² поверхні за секунду, та об'ємну концентрацію фотонів у приземному шарі повітря. Порівняти цю концентрацію з концентрацією молекул у приземному шарі повітря. ($3,93 \cdot 10^{17}$, $1,3 \cdot 10^{13}$ м⁻³)
- 2.14** На столі лежить аркуш паперу формату А4 (210x297 мм, $S=1/16$ м²). Вертикально над ним на висоті 2 м розташована лампа, потужність випромінювання якої 100 Вт. Вважаючи довжину хвилі світла лампи рівною 580 нм, визначити число фотонів, які падають на аркуш паперу за 1 с. Випромінювання лампи вважати сферично симетричним.
($3,63 \cdot 10^{17}$)
- 2.15** Скільки фотонів випромінює червона лазерна указка ($\lambda=650$ нм) потужністю 50 мВт за 1 с? Яка об'ємна концентрація фотонів у промені діаметром $d=2$ мм і який потік фотонів (число фотонів на одиницю площі за одиницю часу)? ($1,74 \cdot 10^{14}$ м⁻³, $5,22 \cdot 10^{22}$ м⁻² с⁻¹)
- 2.16** Якої енергії (в еВ) і швидкості набуває електрон віддачі під час комптонівського розсіювання світла з довжиною хвилі $\lambda=0,1$ нм на кут $\theta=90$ (300 eV, $1,03 \cdot 10^7$ м/с)
- 2.17** Робота виходу літію дорівнює 2,46 еВ, а червона межа фотоэффекту Cs 639 нм. Яка червона межа в Li і робота виходу Cs? (505 нм, $1,94$ eV)
- 2.18** Яка довжина хвилі де Бройля електрона і протона, енергія яких дорівнює середній кінетичній енергії поступального теплового руху молекул за кімнатної температури? ($6,2$ нм, $0,15$ нм).
- 2.19** Якою швидкістю повинен володіти нерелятивістський електрон для того, щоб мати такий самий імпульс, що й фотон з довжиною хвилі $\lambda=0,1$ нм?
(7270 км/с).
- 2.20** Визначити в ангстремах довжину хвилі де Бройля електрона, енергія якого $1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж. ($1,23$ Å)
- 2.21** Електрони в кінескопі телевізора прискорюються, пройшовши різницю потенціалів 10 кВ. Чому дорівнюють довжина хвилі де Бройля і хвильове число $k=2\pi/\lambda$ електрона під час потрапляння на екран.
($0,0123$ нм, $5,12 \cdot 10^{11}$)

- 2.22 Вивести умову квантування орбітального моменту атома в теорії Бора, зважаючи на ідею, що електрон рухається орбітою як хвиля де Бройля, причому на орбіті укладається ціле число довжин хвиль.
- 2.23 Виразити радіус першої борівської орбіти в атомі водню через фундаментальні константи, з огляду на ідею, що на ній відцентрова сила врівноважується силою тяжіння до ядра, а момент імпульсу квантується. Обчислити цей радіус у нанометрах і ангстремах. (0.053 нм, 0.53 Å)
- 2.24 Довжина хвилі резонансної лінії серії Лаймана ($n_2 = 1$) $\lambda_{L\alpha} = 121.5$ нм, а довжина хвилі межі серії Бальмера ($n_2 = 2$) $\lambda_{\infty} = 365$ нм. Знайти з цих даних потенціал іонізації атома Н. (13.6 eV)
- 2.25 Вивести формулу Рідберга з теорії Бора й обчислити постійну Рідберга в eV. (13.6 eV)

Дата

Підпис викладача

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 3.1 (2 год)

Тема заняття: Основні постулати квантової механіки

Опрацювання теоретичних питань:

- Хвильові функції і їх властивості.
- Математичний апарат квантової механіки.
- Оператори фізичних величин і їх властивості. Оператори координат, імпульсів, моментів імпульсу, кінетичної і потенційної енергії.
- Оператор Гамільтона.
- Власні функції і власні значення. Співвідношення невизначеностей, фізичний зміст і найпростіші оцінки на їх основі.

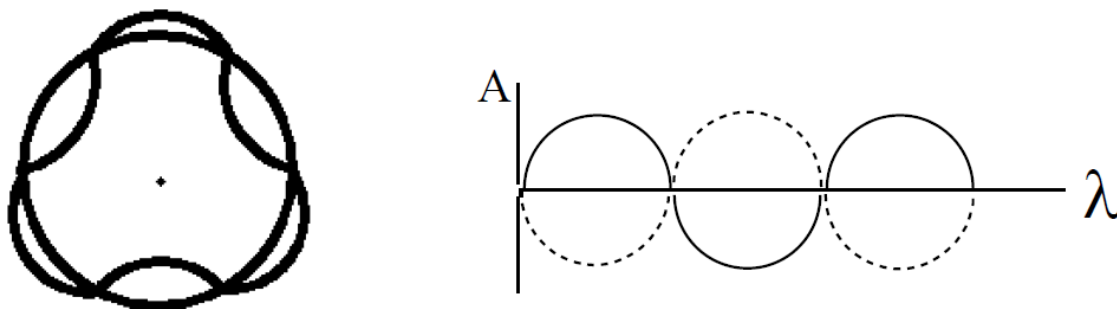
Довжина хвилі електрона ціле число разів вкладається в довжині орбіти електрона: $2\pi r_n = n\lambda_n$. У свою чергу це свідчить про умови утворення стоячої хвилі, яка за відсутності сил тертя є найбільш стійкою формою коливального руху, що відбувається без розсіювання енергії. Відповідно, такі орбіти повинні бути незмінними в часі, а це і другий постулат Бора. Крім того, з рівнянь

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{та} \quad 2\pi r = n\lambda \quad \text{можна вивести:} \quad m v r = n \left(\frac{h}{2\pi} \right),$$

Що є першим постулатом Бора.

Отже, гіпотеза Л. де Бройля про подвійну природу електрона якоюсь мірою обґрунтовує планетарну модель атома, запропоновану Н. Бором, та дає змогу вивести математично основний постулат Н. Бора про квантування, а що най-

більш важливо – перейти до строгої квантово-механічної або хвильової моделі атома. Кількість довжин хвиль, які містяться в довжині третьої кругової орбіти, дорівнює трьом, що можна показати графічно.



Таку поведінку стоячої хвилі можна описати, якщо у рівняння для сферичної хвилі (яке описує періодичну зміну хвильової функції ψ за законом гармонічних

коливань у тривимірному просторі $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = \nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 v^2}{v^2} \psi$) під-

ставити вираз хвилі Л. де Бройля $\left(\frac{v}{v} = \frac{h}{mv} ; \nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi \right)$, а потім вираз

кінетичної енергії з повної енергії $(E_k = E - E_n = \frac{mv^2}{2})$. Виконавши ці процедури,

отримаємо рівняння Ервіна Шрєдінгера (нім. Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger; 12 серпня 1887 р. — 4 січня 1961 р., австрійський фізик-теоретик, один із творців квантової механіки, лауреат Нобелівської премії з фізики за 1933 р.):

$$\nabla^2 \psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \psi \quad \text{або} \quad -\frac{h^2}{8\pi^2 m \psi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + E_n = E.$$

По суті, у цьому рівнянні маємо закон збереження енергії: сума кінетичної (E_k) та потенціальної (E_n) енергії дорівнює повній енергії (E) системи. У загальному вигляді рівняння Шрєдінгера за звичаєм записують як

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

де \hat{H} — гамільтоніан (оператор Гамільтона); ψ — хвильова функція, яка у першому наближенні має зміст амплітуди стоячої хвилі (може мати будь-який знак, дорівнювати нулю).

Високим потенційним бар'єром завширшки a і заввишки U називається потенціал

$$U(x) = \begin{cases} U, & 0 \leq x \leq a \\ 0, & x < 0 \text{ або } x > a \end{cases}$$

Нескінченно широким потенційним бар'єром висотою U називається потенціал

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U, & x > 0 \end{cases}$$

Квантова частинка, що рухається з енергією $E < U$ при пружньому зіткненні з бар'єром може або відбитися (і рухатися назад із тією ж енергією), або проникнути за бар'єр. Імовірність проникнення за бар'єр за $E < U$ (т.зв. тунельний ефект) визначає коефіцієнт прозорості (коефіцієнт пропускання):

$$D \approx f = \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right) \text{ або } D = \frac{f}{(1+f/4)^2}.$$

За нескінченно широким бар'єром частинка може необмежено рухатися тільки за $E > U$. При цьому ймовірність проходження (коефіцієнт пропускання) є

$$\tau = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}.$$

k_1, k_2 - хвильові числа хвиль де Бройля перед і над бар'єром.

Для будь-яких бар'єрів за $E > U$ у квантової частинки існує ненульова ймовірність відбиття від бар'єра (т.зв. явище надбар'єрного відбиття). У разі широкого бар'єра вона визначається коефіцієнтом відбиття:

$$\rho = \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2.$$

Приклад 3.1. Припустимо, що електрон рухається зі швидкістю $2,69 \cdot 10^6$ м·с⁻¹, а його місцеположення визначають фотоном фіолетового світла ($\lambda = 410$ нм). Порівняйте енергію електрона та фотона.

Розв'язання. Енергія електрона:

$$E_e = \frac{mv^2}{2} = \frac{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (2,69 \cdot 10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2}{2} = 6,59 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Енергія фотона:

$$E_\phi = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{410 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 4,85 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Як бачимо, енергії відрізняються в $\frac{6,59 \cdot 10^{-18}}{4,85 \cdot 10^{-19}} = 13,6$ разів, а це означає, що

при зустрічі з електроном фотон змінить швидкість 1, і визначити її буде просто неможливо. За допомогою фолетового світла неможливо буде визначити й положення електрона, тому що його розмір — близько 10^{-15} м, тоді як довжина хвилі — $4,1 \cdot 10^{-7}$ м. При ткій великій різниці фотони навіть не будуть відбиватися від електронів. Навіть космічні промені, які є найменшими за довжиною хвилі ($\lambda \sim 10^{-5}$ м), не дуже добре підходять для визачення положення електрона за розміром, вже не кажучи про енергію, яка сягає

$$\frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{10^{-5} \cdot 10^{-9}} = 1,99 \cdot 10^{-11} \text{ Дж і набагато більша за енергію електрона.}$$

Завдання та розв'язування задач:

- 3.1 Електрон з енергією $E=9$ еВ рухається в позитивному напрямку осі ОХ. Оцінити ймовірність того, що він пройде через потенційний бар'єр заввишки 10 еВ і завширшки 0.1 нм. (0.36)
- 3.2 Електрон проходить через прямокутний потенційний бар'єр завширшки $d=0.5$ нм. Висота бар'єра U більша за енергію електрона на 1%. Обчислити коефіцієнт прозорості, якщо енергія електрона E (1) 10 еВ (2) 100 еВ. (0.198, 0.006)
- 3.3 Кінетична енергія T електрона у 2 рази вища за висоту U нескінченно широкого потенційного бар'єра. Визначити коефіцієнти відбиття ρ і проходження τ . (0.029, 0.971)
- 3.4 Використовуючи формули для коефіцієнтів ρ , τ знайти, чому дорівнює ймовірність того, що частинка відіб'ється від бар'єра, або пройде над ним.
- 3.5 Коливання протона в карбоксильній групі $-C(=O)OH$ характеризуються спектроскопічним хвильовим числом 3600 см^{-1} . З якою ймовірністю за $T=10 \text{ К}$ відбувається тунелювання протона в положення $-C(OH)=O$, якщо активаційний бар'єр такої ізомеризації 100 кДж/моль, а відстань між рівноважними положеннями протона 1 Å? Вважати, що потенційний бар'єр прямокутний, а частинка за цієї температури перебуває на рівні нульових коливань. Порівняти ймовірність тунелювання з імовірністю класичної реакції, що оцінюється за формулою Арреніуса $\exp(-E_a/kT)$. (6,1-10-18, 5,4-10-411 ≈ 0)

Дата

Підпис викладача

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 3.2 (2 год)

Тема заняття: Основні постулати квантової механіки.

Опрацювання теоретичних питань:

- Рівняння Шредінгера. Тимчасове та стаціонарне рівняння Шредінгера.
- Дискретний і безперервний спектри.
- Спектри пов'язаних систем.
- Енергетичні стани і хвильові функції

Одним із найбільш популярних рівнянь про хвилю, що описує рух мікрооб'єкта, є рівняння Шредінгера. По суті, ця модель чисто математична, та її створення включає низку процедур, які можна розглянути на прикладі атома Гідрогену:

а) спочатку задають хвильове рівняння загального вигляду для одно-електронної системи, що є наведеним раніше рівнянням Е. Шредінгера:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi + E_{\text{п}} = E, \text{ до якого слід підставити значення потенціальної енергії } E_{\text{п}} = -\frac{e^2}{r} \text{ та отримати } -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{r} = E. \text{ У цьому рівнянні функція } \psi$$

— хвильова функція руху електрона, що у першому наближенні має зміст амплітуди стоячої електронної хвилі, яка може дорівнювати нулю або бути додатною, від'ємною і навіть уявою величиною. Інтенсивність електронної хвилі у безмежно малому об'ємі біля ядра $dV = dx dy dz$ задається квадратом хвильової функції $\psi^2 dV$, яка має назву *густини ймовірності*. Ефективний заряд електрона в такому мікрооб'єкті дорівнює: $e\psi^2 dV$;

б) далі розв'язують рівняння Е. Шредінгера відносно енергії взаємодії електрона з ядром $E = \frac{H\psi}{\psi}$ у його варіаційній формі $E = \int \frac{\psi H \psi^*}{\psi^2} dV$. Для атома

Гідрогену це рівняння має точний розв'язок. Точний розв'язок також існує для гідрогеноподібних атомів, що мають тільки один електрон.

Такі одноелектронні атомні частинки мають сферичну симетрію, тому розв'язок хвильового рівняння зручно проводити не в декартовій, а у сферичній (полярній) системі координат. Співвідношення між цими системами пояснює рис. 5: координати точки 1 задає радіус r , полярний кут θ та азимутальний кут φ . Перехід із однієї системи в іншу не є складною математичною задачею.

Такі одноелектронні атомні частинки мають сферичну симетрію, тому розв'язок хвильового рівняння зручно проводити не в декартовій, а у сферичній (полярній) системі координат. Співвідношення між цими системами пояснює рис. 5: координати точки 1 задає радіус r , полярний кут θ та азимутальний кут φ . Перехід із однієї системи в іншу не є складною математичною задачею.

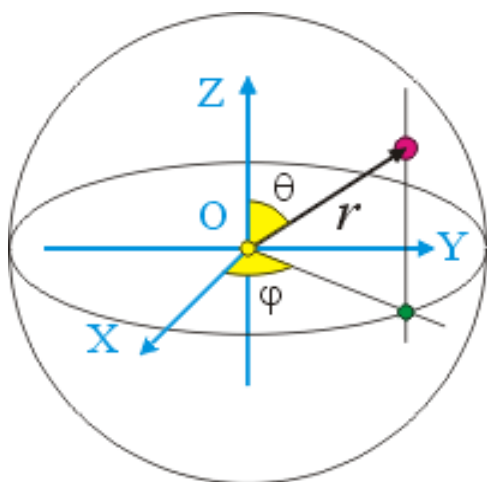


Рис. 5. Сферична система координат

У сферичній системі координат рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \Psi = 0.$$

Хвильову функцію задають у вигляді добутку трьох функцій, кожна з яких залежить тільки від однієї перемінної $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$. Після підстановки цих функцій у хвильове рівняння

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi \cdot m \cdot r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = 0$$

останнє можна розділити на три окремих рівняння, що залежать або від r , або від θ , або від φ . Кожне із цих рівнянь може бути розв'язаним окремо, а загальний розв'язок представлений як добуток цих окремих розв'язків.

$$\begin{array}{cccccc} \psi_1 & \psi_2 & \psi_3 & \dots & \psi_i \\ E_1 & E_2 & E_3 & \dots & E_i; \end{array}$$

в) нарешті, на отримані рівняння треба накласти так звані граничні умови, що відповідають конкретній фізичній ситуації. Якщо мікрочастинка — атом, то граничними умовами для хвильової функції (ψ) або її складових $R(r)$, $\Theta(\theta)$ та $\Phi(\varphi)$ повинні бути: *безперервність, однозначність, конечність* (обмеженість) та *прямування до нуля на безмежній відстані від ядра*. Усі ці обмеження продиктовано виключно здоровим глуздом. Безперервність вимагає плавної зміни функції ймовірності під час переходу від однієї точки простору до сусідньої, тобто ймовірність виявлення електрона у двох точках простору, відстань між якими декілька тисячних нанометра, мало відрізняється одна від одної. Одно-значність вимагає умови, за якої ймовірність знаходження електрона у заданому місці простору не може одночасно мати декілька різних значень. Конечність (обмеженість) свідчить про те, що ймовірність знаходження електрона в усьому просторі дорівнює 100 % або 1,00 ($\int \psi \psi^* dV = 1$), а в будь-якій точці ця ймовірність не повинна бути безмежно великою. Нарешті, останнє обмеження свідчить про те, що ймовірність має пройти через максимум на деякій відстані від ядра, а далі зменшуватися до нуля на великій відстані від ядра. Отже, рівняння Е. Шредингера можна розділити на три частини:

– радіальна $R(r)$ — задається рівнянням:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \cdot m \cdot r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = \beta;$$

– полярна $\Theta(\theta)$ — задається рівнянням:

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{\mu^2}{\sin^2 \theta} = -\beta;$$

– азимутальна $\Phi(\varphi)$ — задається рівнянням: $\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \mu^2 = 0$.

Досить часто використовують кутову частину $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, яка враховує і полярну, і азимутальну складові.

Розв'язок цих трьох власних функцій дає змогу знайти дискретні значення енергії, що, на відміну від Н. Бора, в Е. Шредінгера не постулюється, а витікає з розв'язування хвильового рівняння. Крім того, значення повної власної функції $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$ задає просторове розташування електронної густини навколо ядра (орбіталь) через величину ψ^2 .

Стаціонарне рівняння Шредінгера в операторній формі:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad \text{де} \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x^2} + U(x)$$

Для того, щоб хвильова функція мала сенс, вона має задовольняти умові нормування, яка за одновимірного руху є

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} |\Psi(x)|^2 dx = 1$$

(межі інтегрування включають весь інтервал можливого руху). Імовірність виявити частинку в заданому інтервалі $x \in [a,b]$:

$$P_{ab} = \int_a^b |\Psi(x)|^2 dx.$$

Потенційним ящиком шириною a і висотою U_0 називається потенціал

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{якщо } 0 < x < a \\ U_0, & \text{якщо } x \leq 0 \text{ або } x \geq a \end{cases}$$

(якщо $U_0 \rightarrow \infty$ потенціал називається нескінченним потенційним ящиком).

Стаціонарні рівні енергії та хвильова функція частинки масою m , що рухається в нескінченній потенційній шухляді шириною a :

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2}, \quad \Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi nx}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Гармонійним осцилятором називається частинка масою m , що рухається в потенціалі

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}.$$

Хвильова функція і стаціонарні рівні енергії гармонійного осцилятора:

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (\omega = \sqrt{k/m})$$

$$\Psi_v(x) = N_v H_v(\beta x) e^{-\beta^2 x^2 / 2}, \quad (\beta = \sqrt{m\omega/\hbar})$$

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2, \dots$$

$$N_v = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^{1/4}$$

Завдання та розв'язування задач:

3.6 Записати рівняння Шредінгера для електрона (1) в атомі водню; (2) у гідрогенподібному атомі; (3) в атомі гелію.

3.7 Атом водню перебуває в основному стані. Хвильова функція має вигляд $\Psi(r) = C e^{-r/a_0}$. Знайти нормувальну постійну C . Хвильова функція основного стану атома водню має вигляд

$$\Psi(r) = C e^{-r/a_0}, \quad \text{де } a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m e^2$$

3.8 Визначити відстань, на якій ймовірність знайти електрон максимальна. (a_0)

3.9 Хвильова функція основного стану атома водню має вигляд

$$\Psi(r) = C e^{-r/a_0}, \quad \text{де } a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m e^2$$

3.10 Знайти середню відстань електрона від ядра $\langle r \rangle$. ($3a_0/2$)

3.11 Знайти ймовірність знаходження електрона в основному стані атома водню всередині сфери радіуса R . Скільки відсотків електронної густини включає сфера радіусом (1) $a_0/2$, (2) a_0 , (3) $2a_0$. (8%, 32.3%, 76.2%)

3.12 Розрахувати середні значення кінетичної та потенціальної енергії $\langle T \rangle$ і $\langle U \rangle$ електрона в основному стані атома водню і перевірити, чи виконується в цій квантовій системі класична теорема віріала: $2 \langle T \rangle = - \langle U \rangle$

3.13 Показати інтегруванням, що $1s$ і $2s$ орбіталі атома водню ортогональні.

3.14 Довести, що розподіл електронної густини на заповненій p -оболонці воднеподібного атома сферично симетричний.

3.15 Довести, що розподіл електронної густини на заповненій d -оболонці воднеподібного атома сферично симетричний.

3.16 Записати одновимірне рівняння Шредінгера (1) для частинки масою m , яка вільно рухається зі швидкістю V ; (2) тієї самої частинки в нескінченній

потенційній шухляді шириною a ; (3) тієї самої частинки в гармонійному потенціалі з коефіцієнтом жорсткості k .

- 3.17** Записати одновимірне рівняння Шредінгера (1) для гармонійного осцилятора з циклічною частотою ω (2) для частинки масою m у скінченній потенційній шухляді заввишки U_0 ширина якої визначається нерівністю $-a < x < a$.
- 3.18** Записати рівняння Шредінгера для м'ячика, що стрибає на поверхні землі з постійною енергією.
- 3.19** Частинка в нескінченному прямокутному потенційному ящику перебуває в основному стані. Яка ймовірність знайти частинку (1) у крайній третині ящика, (2) у середній третині? (0.196, 0.608).
- 3.20** Частинка перебуває в нескінченному прямокутному потенційному ящику на 6 рівні. Яка ймовірність знайти частинку в середній третині та крайній третині? (1/3)
- 3.21** Частинка перебуває в нескінченному прямокутному потенційному ящику завширшки a . Яка ймовірність знайти частинку в інтервалі $[a/4, 3a/4]$, якщо частинка перебуває (1) на другому енергетичному рівні; (2) на третьому рівні? (1/2, 0.394)
- 3.22** Для електрона в нескінченному прямокутному потенційному ящику завширшки $a=0.6$ нм знайти мінімальну енергію, різницю енергій $E_2 - E_1$ і довжину хвилі фотона, який випромінюють під час переходу 2 → 1? (1.04 eV, 3.13 eV, 397 нм).
- 3.23** Частинка маси m перебуває в основному стані в нескінченному прямокутному потенційному ящику завширшки a .

$$\left(A = \frac{h^2}{8ma^2}(k^2 - 1), \quad F = \frac{h^2}{4ma^3} \right)$$

Знайти (1) роботу, яку треба зробити, щоб стиснути яму в k разів (2) силу тиску, що її чинить частинка на стінки ящика.

- 3.24** Чому дорівнює частота коливань, спектроскопічне хвильове число ($\bar{\nu} = 1/\lambda$ в см^{-1}), та енергія нульових коливань молекули HF, якщо при збільшенні довжини зв'язку на 0.01 Å відносно положення рівноваги його енергія збільшується на 0.2 кДж/моль. ($1.06 \cdot 10^{14}$ Гц, 3538 см^{-1} , 21.6 кДж/моль).
- 3.25** Записати в явному вигляді хвильові функції гармонійного осцилятора для (1) основного стану (2) першого збудженого стану.

Дата

Підпис викладача

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 4.1 (2 год)

Тема заняття: Квантові числа.

Опрацювання теоретичних питань:

- Квантовомеханічна модель атома Гідрогену.
- Квантові числа як параметри, що визначають стан електрона в атомі.
- Фізичний зміст квантових чисел.

Енергія гідрогеноподібного атома або іона із зарядом Z :

$$E_n = -\frac{k^2 \mu e^4 Z^2}{2h^2 n^2} \approx -\frac{k^2 m_e e^4 Z^2}{2h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.99 \cdot 10^9 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{Кл}^2}$$

Орбіталь – це об'єм простору, в якому ймовірність знаходження електрона становить 95 %. Основні характеристики орбіталей задають квантові числа, які з'являються під час розв'язування рівняння Шредінгера $\psi(r, \theta, \varphi) = f(n, l, m_l)$. На квантових числах та характеристиках орбіталей слід спинитися детальніше. Як вже зазначалося, розв'язування хвильового рівняння виконують за трьома власними функціями, кожна з яких є диференціальним рівнянням, які, незважаючи на введені обмеження на хвильову функцію, мають безмежну кількість відповідей.

Атомна орбіталь (АО) гідрогенподібного атома або іона:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ - головне квантове число

$0 \leq l \leq n - 1$ - орбітальне квантове число

$-l \leq m \leq l$ - магнітне квантове число

З орбітальним квантовим числом, крім механічного, зв'язаний орбітальний магнітний момент $\vec{\mu} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$, де $\mu_B = \frac{eh}{4\pi \cdot mc}$ — магнетон Бора, який використовують як одиницю вимірювання магнітних моментів. У магнетонах Бора орбітальний магнітний момент дорівнює $\vec{\mu} = \sqrt{l(l+1)}$ (μ_B). Між механічним та магнітним орбітальним моментами існує простий зв'язок $\vec{L} = \frac{2mc}{e} \cdot \vec{\mu}$.

Множник $R(r)$ у рівнянні $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ є *радіальною частиною хвильової функції*, яка описує зміну ψ залежно від відстані до центра атома (доядра). Ця частина включає в себе два квантових числа n та l . Так, для гідро-геноподібного атома із зарядом ядра Z та тільки одним електроном:

$$R = \sqrt{\frac{4(n-l-1)! Z^3}{[(n+l)!]^3 \cdot n^4 \cdot a_0^3}} \cdot \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^e \cdot e^{-Zr/na_0} \cdot L,$$

де $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, а $L = -1$ ($n = 1; l = 0$); $L = -6$ ($n = 2; l = 1$) тощо.

Аналіз підфакторіального виразу дає змогу визначити можливі значення квантових чисел n та l .

Головне квантове число (n) може приймати значення цілих чисел від 1 до ∞ ($n = 1; 2; 3; 4; 5; \dots \infty$). Це число у першу чергу характеризує енергію електрона. Орбіталі з однаковим n утворюють енергетичні рівні (оболонки), які мають такі умовні позначення:

n	1	2	3	4	...
Оболонка	K	L	M	N	...

Значення квантового числа n визначається числом вузлових поверхонь стоячої електронної хвилі, вздовж якої $\psi dV = 0$ та $\psi^2 dV = 0$. Слід звернути увагу на те, що до радіальної частини

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \cdot m \cdot r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = \beta$$

входять як повна (E), так і потенціальна енергія $\left(E_n = -\frac{e^2}{r} \right)$. Якщо E від'ємна,

то при наближенні до ядра E_n проходить через мінімум. Саме ця відстань до ядра відповідає найбільш стійкій (стаціонарній) системі, за якої електрон

опиняється у «стаціонарній ямі». Тоді ця умова й відповідає знаходженню електрона на орбіталі відповідного рівня. Формула, за якою можна знайти цю енергію, отримана під час розв'язання рівняння Е. Шредінгера та повністю співпадає з математичним виразом першого постулату Н. Бора:

$$E = -\frac{mZ^2e^2}{4h^2n^2} = -\frac{13,61}{n^2} \text{ (eV)}, \quad \text{або} \quad E = -\frac{2,181 \cdot 10^{-18} \cdot Z^2}{n^2} \text{ (Дж/атом)}, \quad \text{або}$$

$$E = -\frac{1,313 \cdot 10^3 \cdot Z^2}{n^2} \text{ (кДж/моль)}.$$

Отже, усі можливі розрахунки за постулатами Н. Бора мають аналогічний вигляд для гідрогеноподібних атомів і у квантово-механічній моделі.

Множник $\Theta(\theta)$ у рівнянні $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, який відповідає зміні хвильової функції залежно від кута θ (на глобусі, який можна уявити як сферичну систему координат, це була б зміна з півночі на південь), має назву *полярної частини хвильової функції*. Ця частина рівняння, як і попередня, залежить від двох квантових чисел — l та m_l , — і для гідрогеноподібного атома має вигляд:

$$\Theta = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!}} \cdot \sin^{|m_l|} \theta \cdot P,$$

де $P = 1$ ($l = 1; m_l = 1; -1$); $P = 3$ ($l = 2; m_l = -2; 2$) тощо.

Аналіз підфакторіального виразу в $R(r)$ та $\Theta(\theta)$ свідчить, що l може приймати значення усіх цілих чисел від 0 до $(n - 1)$ для кожного значення n , та задає підрівні й має назву *орбітального квантового числа*.

Орбітальне квантове число	0	1	2	3	4	5	...
Літера для позначення	s	p	d	f	g	h	...

Орбітальне (азимутальне, побічне) квантове число визначає орбітальний момент кількості руху електрона, який дорівнює $|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$, де $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ іноді

називається квантом дії. Отже, l задає *механічний момент кількості руху електрона відносно ядра та є величиною векторною (фізичний зміст)*. Зверніть увагу на те, що l можна розглядати як класичний кутовий момент, про що свідчить його неквантованість за Планком.

Крім фізичних характеристик квантовим числам притаманні ще й геометричні характеристики, пов'язані з розміром, формою та розташуванням

орбіталей у просторі. Дуже часто орбіталі гідрогеноподібного атома задають радіальною та кутовою частиною хвильової функції, значення яких для деяких орбіталей наведено нижче.

Аналіз таблиці вказує на те, що усі s-орбіталі є сферичними, тому що їх хвильова функція не залежить від кутів θ та φ . Добуток радіальної та кутової хвильових функцій задає повну хвильову функцію ψ . Розглянемо її значення для 1s-орбіталі:

$$\Psi_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

Таблиця 1

Радіальна та кутова функції гідрогеноподібного атома

Квантові числа			Орбіталь	Радіальна хвильова функція	Кутова хвильова функція
n	l	m _l			
1	2	3	4	5	6
1	0	0	1s	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	1	0	2p _z	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
2	1	1	2p _x	—//—	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
2	1	-1	2p _y	—//—	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi$
3	0	0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \times \left[27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right] \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3	1	0	3p _z	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \times \left[6 \frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right] \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
3	1	1	3p _x	—//—	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
3	1	-1	3p _y	—//—	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi$

1	2	3	4	5	6
3	2	0	$3d_{z^2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \times$ $\times \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	1	$3d_{xz}$	—//—	$\frac{\sqrt{30}}{\sqrt{8}\sqrt{\pi}} \sin\theta\cos\theta\cos\varphi$
3	2	-1	$3d_{yz}$	—//—	$\frac{\sqrt{30}}{\sqrt{8}\sqrt{\pi}} \sin\theta\cos\theta\sin\varphi$
3	2	2	$3d_{x^2-y^2}$	—//—	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta\cos 2\varphi$
3	2	-2	$3d_{xy}$	—//—	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta\sin 2\varphi$
4	3	0	$4f_{x^3}$	$\frac{1}{768\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$ $\times \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3\theta \times$ $\times (4\cos^3\varphi - 3\cos\varphi)$
4	3	1	$4f_{y^3}$	—//—	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3\theta \times$ $\times (3\sin\varphi - 4\sin^3\varphi)$
4	3	-1	$4f_{z^3}$	—//—	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
4	3	2	$4f_{z^2x}$	—//—	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5\cos^2\theta - 1) \times$ $\times \sin\theta\cos\varphi$
4	3	-2	$4f_{z^2y}$	—//—	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}} (5\cos^2\theta - 1) \times$ $\times \sin\theta\sin\varphi$
4	3	3	$f_{z(x^2-y^2)}$	—//—	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \cos\theta\sin^2\theta \times$ $\times (2\cos\varphi - 1)$
4	3	-3	f_{xyz}	—//—	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \cos\theta\sin^2\theta \times$ $\times \cos\varphi\sin\varphi$

Приклади розв'язування задач:

Приклад 4.1. З орбіталі з $n = 5$ на орбіталь $n = x$ при переході е з'являється лінія в ультрафіолетовій частині спектра He^+ . Визначте можливі значення x .

Розв'язання. Ультрафіолетова частина спектра відповідає енергіям від $5,0 \cdot 10^{-19}$ до $2,0 \cdot 10^{-17}$ Дж/атом, або від $\frac{2,0 \cdot 10^{-17}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 125$ до $\frac{5,0 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 3,125$ (eВ).

Тоді верхнє значення n_x з формули $\Delta E = 13,61 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{5^2} \right)$ буде дорівнювати:

$$3,125 = 13,61 \cdot 4 \cdot \left(\frac{1}{n_x^2} - 0,04 \right); \quad n_x = 3,2.$$

$$\text{Нижнє значення } n_x: 125 = 13,61 \cdot 4 \cdot \left(\frac{1}{n_x^2} - 0,04 \right); \quad n_x = 0,65.$$

Отже, в ультрафіолетовій частині спектра He^+ фіксуються переходи електронів з $n = 5$ на $3 \geq n \geq 1$.

Згідно з формулами $E = -\frac{13,61 \cdot Z^2}{n^2}$ (eВ) та $r = \frac{0,529n^2}{Z}$ (Å) головне квантове число характеризує енергію електрона (фізичний зміст) та розмір орбіталі (геометричний зміст).

Приклад 4.2. Визначте в одиницях \hbar значення орбітального моменту та його проекції на вісь z для $l = 2$.

Розв'язання.

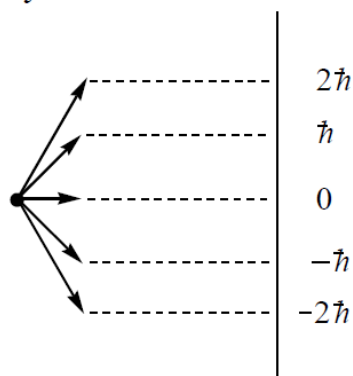
Для $l = 2$ орбітальний момент $L = \hbar \sqrt{l(l+1)} = \hbar \sqrt{2(2+1)} = \sqrt{6} \cdot \hbar$.

Можливі проекції відповідають значенням $\mu_l = m_l \cdot \hbar$.

Тоді для $l = 2$ m_l має значення:

$$\begin{aligned} m_l = -2, & \quad \mu_l = -2\hbar; \\ m_l = -1, & \quad \mu_l = -\hbar; \\ m_l = 0, & \quad \mu_l = 0; \\ m_l = 1, & \quad \mu_l = \hbar; \\ m_l = 2, & \quad \mu_l = 2\hbar. \end{aligned}$$

Розщеплення d-орбіталей у зовнішньому магнітному полі має вигляд:



Завдання та розв'язування задач:

- 4.1 Для іонізації атома водню потрібна енергія 13,6 еВ. Чи однаковою початковою кінетичною енергією повинні мати електрон, іон водню та іон гелію, щоб іонізувати атом водню?
- 4.2 Як змінюється енергія електрона атомі водню зі збільшенням головного квантового числа n ?
- 4.3 Електрон, рухаючись в атомі, відчуває з боку ядра кулонівську силу тяжіння. Чи можна створити зовнішнє електричне поле, здатне подолати цю силу та іонізувати атом водню ?

Дата

Підпис викладача

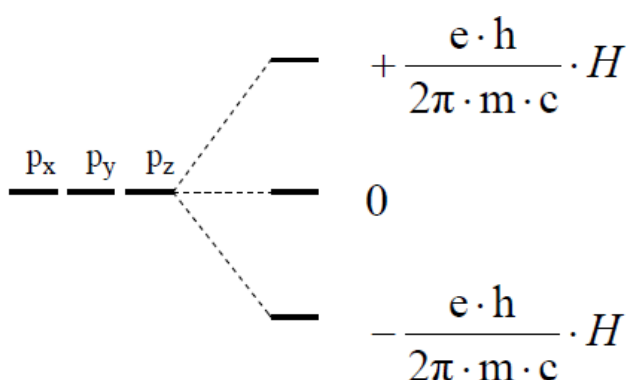
ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 4.2 (2 год)

Тема заняття: Квантові числа

Опрацювання теоретичних питань:

- Основний і збуджений стани. Вироджені стани.
- Власний кутовий момент електрона (спін) і спінове число.
- Енергетичні стани атома водню. Виродження одноелектронних станів як наслідок симетрії центрального поля.

Як вже зазначалося, у незбудженому гідрогеноподібному атомі фіксуються тільки рівні енергії, у той час як підрівні та орбіталі будуть виродженими (рис. 6). Під час збудження атома виродження підрівнів знімається, але зберігається виродження орбіталей. То як же довести, що, наприклад, на рівні з



$n \geq 2$ існуючий p -підрівень складається з трьох орбіталей?

Рис. 6 Розщеплення вироджених p -орбіталей у магнітному полі.

Для цього атом потрібно помістити у магнітне поле з напруженістю H , що і забере виродження та викличе розщеплення p -стану на три енергетичні складові.

Таке явище має назву *ефекту Зеемана* (Пітер Зееман (нідерл. Pieter Zeeman; 25 травня 1865 р. — 9 жовтня 1943 р.) — нідерландський фізик, лауреат Нобелівської премії з фізики 1902 р.). Відповідно, d -підрівень розщеплятиметься на 5 складових, f -підрівень — на 7 тощо. Цей ефект пояснює більшу, ніж очікувалося, кількість ліній в емісійних спектрах, і вказує на так звану тонку структуру.

Цікавим є той факт, що у випадку s -орбіталей ($l = 0$, $m_l = 0$) вироджених підрівнів та орбіталей немає, отже, не може бути розщеплення та додаткових ліній у спектрі. Та експериментальні дані спростовують такий висновок — у магнітному полі відбувається розщеплення на дві складові. Це пов'язано з наявністю ще одного квантового числа, яке не має стосунку до орбіталей, а є власною характеристикою електрона.

Для характеристики власного механічного моменту електрона використовують *спінове квантове число* (m_s) або просто *спін*. Відомо, що для електрона таке число може мати лише два значення: $m_s = +\frac{1}{2}$ (\uparrow) та $m_s = -\frac{1}{2}$ (\downarrow).

Спіновий механічний момент можна визначити за формулою $\vec{\mu}_s = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)}$ (s — має значення $+\frac{1}{2}$). А відповідна проекція на напрямок магнітного поля (уздовж осі z) $m_s = s \frac{h}{2\pi}$, тобто вона квантована за М. Планком. Якщо спіновий та орбітальний моменти співпадають за напрямком, а, отже, діють у фазі, то m_s має додатне значення $+\frac{1}{2}$; якщо ж не співпадають (діють в антифазі), то m_s має від'ємне значення $-\frac{1}{2}$. Навряд чи нині має сенс стверджувати про обертання електрона навколо власної осі за годинниковою стрілкою $\left(+\frac{1}{2}\right)$ або проти неї $\left(-\frac{1}{2}\right)$. Таке уявлення — це тільки математичний підхід для розв'язання рівняння Шредінгера, та аж ніяк не справжнє явище.

Приклад розв'язування задачі:

Приклад 4.4. Охарактеризуйте 5s-орбіталі гідрогеноподібного атома з $Z = 3$.

Розв'язання. Головне квантове число $n = 5$; радіус максимальної електронної густини

$$r = 0,529 \cdot \frac{n^2}{Z} = \frac{0,529 \cdot 5^2}{3} = 4,41 \text{ \AA} \text{ або } 8,33 \text{ ат. од.}$$

Орбітальне квантове число $l = 0$ — орбіталь має сферичну симетрію та один знак хвильової функції в зоні найбільш імовірного перебування електрона. Магнітне квантове число $m_l = 0$ — повносиметрична орбіталь, немає переважного способу орієнтації у просторі.

Завдання та розв'язування задач:

- 4.4 Атом гідрогену знаходиться в основному стані 1s. У які збуджені стани (nlm) у дипольному наближенні дозволені переходи у лінійно поляризованому електромагнітному полі? Вісь квантового орбітального моменту направлена вздовж електричного поля хвилі вектора.
- 4.5 Квантова система з центральним симетричним потенціалом піддається впливу поля електромагнітної хвилі з лінійною поляризацією. Сформулювати правила відбору для переходів, дозволених у другому порядку теорії збурень.
- 4.6 У дипольному наближенні визначити ймовірність спонтанних переходів між різними стаціонарними станами електрона у тривимірній нескінченно глибокій прямокутній потенційній ямі розміром $a \times a \times a$.
- 4.7 Визначити час спонтанного переходу $2p \rightarrow 1s$ у іоні гідрогену із зарядом ядра Z . Як час життя залежить від заряду ядра?
- 4.8 Оцінити природню ширину головної лінії серії Лаймана у спектрі атома гідрогену.

Дата

Підпис викладача

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 5 (2 год)

Тема заняття: Загальний опис багатоелектронної системи

Опрацювання теоретичних питань:

- Хвильова функція багатоелектронної системи. Атомні терми.
- Багатоелектронні атоми та періодична система елементів. Заряди ядер атомів.
- Закон Г.Мозлі. Одноелектронне наближення спіну елементарних частинок.
- Оператори спіна, їх комутаційні співвідношення, власні значення, власні функції.
- Магнітний момент, пов'язаний зі спіном. Антисиметричність хвильової функції для системи електронів (принцип Паулі).
- Орбітальні енергії і їх зв'язок з повною енергією.

Величина орбітального, спінового та повного моменту імпульсу електрона:

$$\begin{aligned} |M_l| &= \hbar\sqrt{l(l+1)}, & M_{l,z} &= \hbar m, & l &= 0,1,2,\dots & -l \leq m \leq l \\ |M_s| &= \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2}, & M_{s,z} &= \hbar m_s = \pm\frac{1}{2}\hbar, & s &= 1/2, & m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ |M_j| &= \hbar\sqrt{j(j+1)}, & M_{j,z} &= \hbar m_j, & j &= |l-s|, \dots, l+s & -l \leq m_j \leq l \end{aligned}$$

Величина орбітального, спінового та повного моменту багатоелектронної системи:

$$\begin{aligned} |M_l| &= \hbar\sqrt{L(L+1)}, & M_{Lz} &= \hbar m_L, & -L \leq m_L \leq L \\ |M_S| &= \hbar\sqrt{S(S+1)}, & M_{Sz} &= \hbar m_S, & -S \leq m_S \leq S \\ |M_J| &= \hbar\sqrt{J(J+1)}, & M_{Jz} &= \hbar m_J, & -J \leq m_J \leq J \end{aligned}$$

Правила складання моментів імпульсу в наближенні L-S зв'язку (воно справедливе для легких атомів):

Правило додавання орбітальних моментів:

Якщо в атомі існують електрони з орбітальними квантовими числами l_1 l_2 , то результуючий орбітальний момент атома може мати квантові числа

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|.$$

Правило складання спінових моментів:

Якщо в атомі існують електрони зі спіновими квантовими числами s_1 s_2 , то результуючий спіновий момент електронної системи може мати квантові числа

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|.$$

Повний момент багатоелектронної системи:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|.$$

Позначення терма багатоелектронної системи:

$^{2S+1}[L]_j$ де $[L]$ - позначення числа $L=0,1,2,3\dots$ $\rightarrow S,P,D,F\dots$

Правила Гунда для еквівалентних електронів у наближенні L-S-зв'язку:

1. Терми з максимальною мультиплетністю мають нижчу енергію
2. Серед термів з однаковою мультиплетністю найменшу енергію мають терми з найбільшим L
3. Серед термів з однаковими L і S найменшу енергію мають терми з найменшим J за оболонок, заповнених до половини включно, і з найбільшим J за оболонок, заповнених більш як наполовину.

Детермінант Слейтера

Подання багатоелектронної хвильової функції як детермінанта забезпечує її правильні антисиметричні властивості. Крім того, електрони невіразні та їх перестановка не повинна змінювати властивості системи.

Перестановка електронів для хвильової функції як детермінанта еквівалентна перестановці місцями стовпців (рядків), що змінює знак детермінанта. Оскільки хвильова функція у принципі визначено з точністю до фазового множника, зміна знака властивостей системи змінює. Наближена багатоелектронна хвильова функція, побудована з ортонормованих спін-орбіталей окремих електронів, називається детермінантом Слейтера. Множник перед детермінантом забезпечує умови нормування.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)].$$

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}.$$

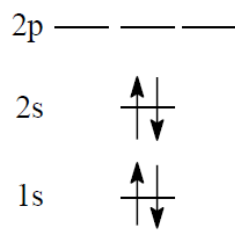
Детермінант Слейтера є єдиною функцією, що забезпечує антисиметричність хвильової функції в орбітальному наближенні. Отже, він дає лише одне розв'язання відповідних одноелектронних рівнянь.

Хоча електрони невиразні, в орбітальному наближенні кожен електрон описується "своєю" хвильовою функцією. Системи, у яких електрони спарені на орбіталях, називаються системами із закритими (замкнутими) електронними оболонками. Для таких систем детермінант Слейтера складається з двічі зайнятих електронами орбіталей, число яких дорівнює половині числа електронів. Системи з непарним числом електронів називаються системами з відкритими (незамкненими) оболонками.

Приклад розв'язування задачі:

Приклад 5.1 Яка електронна та електронно-графічна формула незбудженого атома Берилію. Який сумарний спін.

Розв'язання. Берилій має порядковий номер $Z = 4$, а, отже, для виконання принципу електронейтральності у нього в складі 4 протони та 4 електрони. Тоді, виходячи з правила мінімальних енергій та принципу Паулі, електронна формула Be — $1s^2 2s^2 2p^0$, а електронно-графічна:



На повністю заповнених підрівнях 1s та 2s містяться по два електрони з антипаралельними спінами. Сумарний спін $\sum m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$. Слід мати на увазі, що під час визначення сумарного спіну $\sum m_s$ можна не враховувати повністю заповнені орбіталі. Тоді навіть без розрахунку $\sum m_s = 0$.

Завдання та розв'язування задач:

5.1 Електрон в атомі Н збуджено в p -стан. Визначити можливі значення квантового числа J повного моменту та відповідні величини повного моменту M_j .

5.2 В атомі гелію один електрон перебуває в p -стані, інший - у d -стані. Знайти квантове число повного орбітального моменту L і повний орбітальний момент M_L .

5.3 Визначити основний електронний терм атомів першого та другого періодів. Знайти основний терм електронної конфігурації nd^2 у наближенні L - S зв'язку.

5.4 Записати гамільтоніан атома He в системі C_i та атомній системі одиниць.

5.5 В атомі неелектрони перебувають на орбіталі

$$\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$$

Знайти нормуючу сталу цієї одноелектронної функції.

5.6 Записати хвильову функцію атома He через детермінант Слейтера за умови, що обидва електрони перебувають на одній і тій самій просторовій орбіталі $1s$. Перевірити, що така багатоелектронна функція нормована.

5.7 В атомі He обидва електрони перебувають на орбіталі

$$\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$$

5.8 Виразити енергію основного стану атома He через атомні інтеграли, вважаючи, що хвильова функція атома має вигляд

$$\Phi = \Psi_{1s}(r_1)\Psi_{1s}(r_2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$(E=2t+2u+g)$$

5.9 В атомі He обидва електрони перебувають на орбіталі

$$\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$$

Знайти значення основних атомних інтегралів атома He через коефіцієнт α . ($u = -kZe^2 \alpha$, $t = \hbar^2 \alpha^2 / (8\pi m)$)²

5.10 Двоелектронний інтеграл $g = (5/8)\alpha$ (-77.4847 eV).

5.11 Знайти потенціал іонізації атома He (енергію атома He узяти з розв'язання попередньої задачі). (23.07 eV)

5.12 Чому дорівнюють потенціали іонізації таких гелієподібних систем: Li^+ , C^{4+} , O^{6+} .

Дата

Підпис викладача

МОДУЛЬ 2

Квантова хімія

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 6 (4 год)

Тема заняття: Метод молекулярних орбіталей молекул

Опрацювання теоретичних питань:

- Молекулярний іон водню.
- Метод МО ЛКАО для двохатомних молекул.
- Метод МО для багатоатомних молекул.
- Геометрична будова багатоатомних молекул.

Метод МО ЛКАО

В методі МО припускають, що в молекулі, як і в атомі, можна побудувати набір дозволених дискретних енергетичних рівнів та відповідних їм хвильових функцій (молекулярних орбіталей), що описують поведінку електрона у молекулі. На кожному енергетичному рівні може розташовуватися трохи більше двох електронів. Для побудови хвильових функцій МО часто використовують атомні орбіталі (АО), описуючи кожен МО ψ_i як лінійну комбінацію АТ ϕ_k (МО ЛКАО):

$$\psi_i = \sum_k c_{ki} \phi_k.$$

Біля кожного ядра в молекулі поведінка електрона має бути схожою на його поведінка в атомі та описуватися відповідними даному атому АО. При цьому наближене рішення (оскільки для молекул рівняння Шредінгера може бути вирішено тільки приблизно!) хоча б у цих областях буде досить коректним. В області між ядрами МО описуватиметься суперпозицією АТ. Завдання знаходження хвильових функцій МО при цьому зводиться до знаходження коефіцієнтів СКІ. Крім цього, для кожної МО необхідно визначити відповідну їй енергію.

1. Вибрати базові орбіталі $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m$
2. Вибрати наближені МО у вигляді ЛКАО базових АО:

$$\varphi_i = N_i (c_{i1} \chi_1 + c_{i2} \chi_2 + \dots + c_{im} \chi_m), \quad i = 1, 2, \dots, m$$

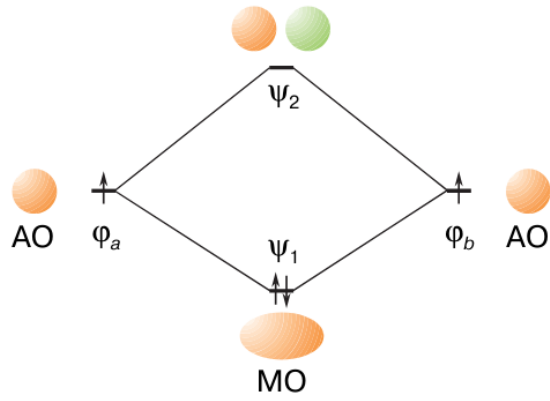


Схема утворення МО в молекулі водню.

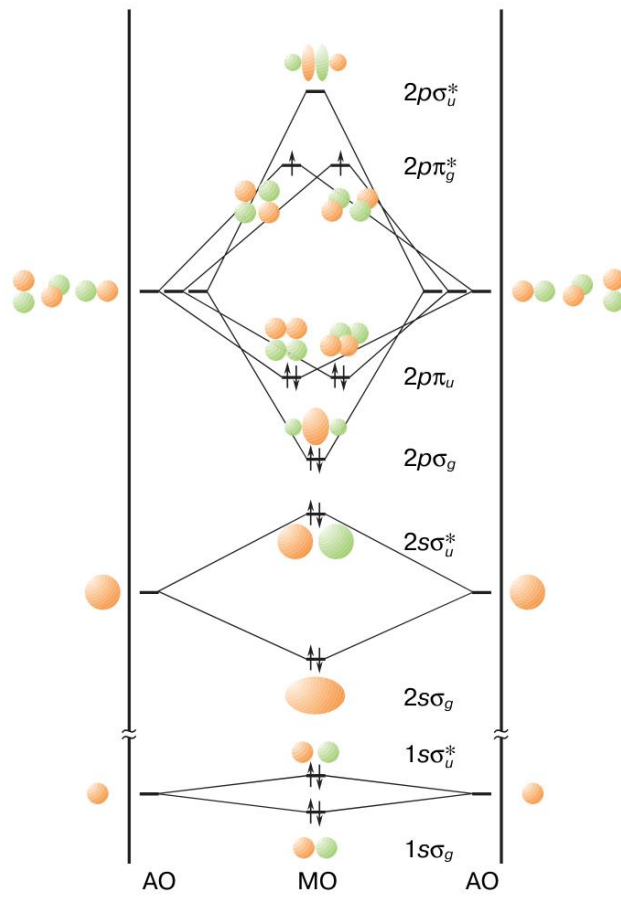
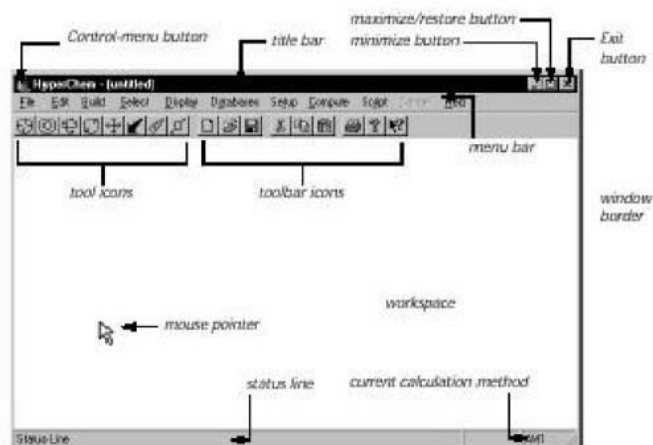


Схема утворення МО в молекулі кисню.

Програма HyperChem

На сьогоднішній день методи квантової хімії та молекулярної динаміки набули широкого поширення у чисельному моделюванні електронної та атомної структур складних систем молекулярних, кристалічних та перехідних (нано) розмірів. Це з технологічним розвитком відповідного математичного забезпечення. Зараз у світі функціонує досить багато сучасних обчислювальних комплексів, що реалізують методи квантової хімії та молекулярної динаміки, однак, для широкого кола користувачів найдоступніше використання цих методів забезпечується відомою квантово-хімічною та молекулярно-динамічною програмою *HyperChem* <http://www.hypercubeusa.com/>. Всі результати молекулярно-динамічного моделювання, представлені в даній мультимедійній книзі, отримані з використанням різних версій цієї програми.

Після встановлення та запуску програми на моніторі з'являється вікно (незалежно від версії програми):



Частини вікна *HyperChem*

Рядок назви показує ім'я файлу, з яким працюєте. Якщо Ви працюєте у створеному файлі, ім'я з'являється як *untitled*.

Рядок меню містить імена інших *HyperChem* меню:

File Файл,

Edit Редагування,

Build Побудова об'єктів,

Select Виділення,

Display Відображення,

Databases Бази даних,

Setup Установки,

Compute Розрахунок,

Cancel Скасування,

Script Сценарій,

Help Підказку.

Панель інструментів Ліва сторона рядка інструментів містить вісім клавіш інструментальних засобів, які Ви використовуєте, щоб побудувати, вибрати, відобразити та перемістити атом або молекулу.

Рядок стану показує поточну інформацію, таку як кількість атомів у молекулі, що відображається на даний час, стан обчислення, енергію або величину градієнта. Коли ви обираєте пункт меню, короткий опис пункту з'являється у рядку стану.

Кнопки керування меню містять команди, що дозволяють змінювати розміри, переміщати, розширювати та закривати вікно *HyperChem*. Вони також містять команду Ключа, яка дозволяє активувати інші вікна.

Використання миші





Робота в *HyperChem* здебільшого відбувається за допомогою миші. Вона використовується так:

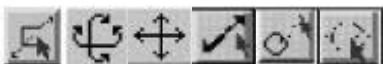
1. **Точка** – переміщення точки (ковзання), при цьому курсор вказує, що Ви хочете вибрати у вікні *HyperChem*.

2. **L-Нажаття** - клацання лівою кнопкою миші.

3. *R-натискання* - клацання правою кнопкою миші. Зазвичай, R-натискання має протилежний ефект L-натискання.
4. *Подвійне натискання* - швидке подвійне клацання лівою кнопкою миші.
5. *L-протяжка* або *R-протяжка* - натискання на ліву або праву кнопку миші, і переміщення, не відпускаючи кнопки (ковзання) курсору в нову позицію в робочій області.
6. *LR-протяжка* - натискання та утримання лівої кнопки миші, потім правої кнопки та переміщення курсору в нову позицію в робочій області.
7. *RL-протяжка* - так само, як LR-протяжка, але спочатку натискання правої кнопки миші.

Курсор миші здатний змінювати форму. Щоб це побачити:

1. Вкажіть на інструментальне зображення (**Draw**) натисніть ліву клавішу. 
2. Перемістіть курсор у робочу область. Курсор набуває відповідної форми:  .
3. Вкажіть інструментальне зображення (**Select**) та натисніть ліву клавішу. 
4. Перемістіть курсор у робочу область. Він набуває відповідної форми:  . Так само змінюється форма курсора при виборі решти шести клавіш рядка інструментів.



Клавіатурні альтернативи

HyperChem забезпечує стандартні альтернативи клавіатури

Щоб відкрити меню, яке використовує альтернативу клавіатури, натисніть одночасно [**Alt**] і клавішу [**S**]. Відкриється меню *Вибір* (*Select*).

Таким чином, можна відкрити й решту меню, натискаючи одночасно з [**Alt**] на клавішу **першої літери назви** (F для меню File і т.д.).

Щоб закрити меню: натисніть [**Alt**] або клавішу [**Esc**].

Щоб вибрати один із пунктів вже відкритого меню: натисніть одночасно на кнопку [**Alt**] і клавішу, що відповідає **першій літері назви пункту меню** (A для Atom).

Найкоротші клавіатурні шляхи

HyperChem має різні найкоротші клавіатурні шляхи.

- [**Ctrl**] + [**N**] - створити новий файл (*New* на Файловому меню).
- [**Ctrl**] + [**O**] - відкрити файл (*Open* на Файловому меню).
- [**Ctrl**] + [**S**] - зберегти (*Save*)
- [**Ctrl**] + [**X**] - вирізати (*Cut*)
- [**Ctrl**] + [**C**] - копіювати (*Copy*)
- [**Ctrl**] + [**V**] - вставити (*Past*)
- [**Alt**] + [**F4**] - вихід (*Exit*)
- [**F4**] - побудова із поверхонь
- [**F9**] - копіювання всього зображення (*Copy ../book/image(III)/Image*) у меню Редагування.
- [**Esc**] - скасування.

Відкриття файлу зразка Sample File

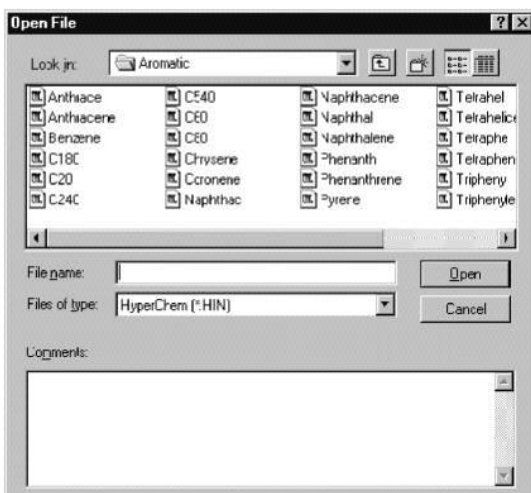
У програмі *HyperChem* Ви можете працювати з молекулами трьома способами:

1. Інструментальні засоби дають можливість створити двовимірну (**2D**) структуру молекули і потім перетворює її за допомогою моделі будівельника *HyperChem* у тривимірний (**3D**) вигляд.
2. Вибір залишків дозволяє послідовно вибрати з *HyperChem /Lite* вже готові залишки амінокислот та нуклеотидів (нуклеозидів), щоб створити білки та нуклеїнові кислоти.
3. Читання: набір атомних та молекулярних координат, які були збережені у *HyperChem* форматі вхідного файлу (файл **HIN**) або форматі Білкового банку даних **Brookhaven Protein Data Bank** (файл **ENT**), а також у ряді інших форматів.

Відкриття файлу HIN

1. Перемістити вказівник миші у верхню ліву частину вікна на меню *File* .
2. Натисніть ліву кнопку миші (**L-натискання**) відкрийте файлове меню
3. У діалоговому блоці меню виберіть *Open* (*Відкрити*)

4. З'являється список файлів, серед яких необхідно вибрати потрібний і натисканням кнопки миші відкрити його.



Використання дисплейних установчих параметрів

HyperChem автоматично використовує дисплейні установки з останнього сеансу роботи. Вибрати дисплейні установки можна за допомогою пункту меню *Display* (*Відображення*).

Використання підписів атомів та молекул

Якщо молекула відображається з підписами атомних зарядів та ін., видалити їх можна так:

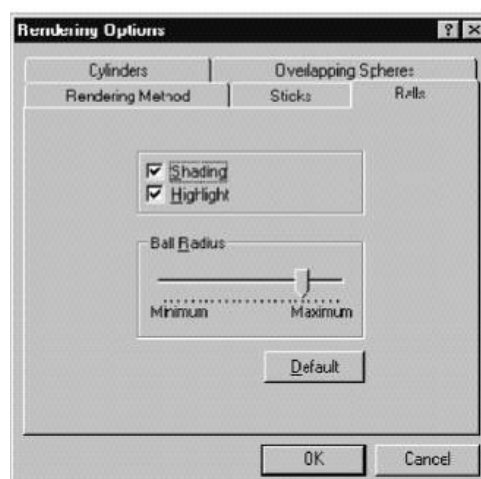
1. **L-Натисканням** кнопки миші відкрити *Labels* (*Етикетки*).
2. У списку підписів атомів автоматично позначено *None* (*Ніщо*).
3. **L-натискання** ОК скасовує підписи атомів. Діалогова скринька закривається, а підписи не відображаються.

Щоб використовувати підписи необхідно в діалоговому вікні позначити потрібне і натиснути **ОК**. Діалогова скринька закривається, і молекула позначається вибраними символами (хімічними символами елементів, зарядами тощо).

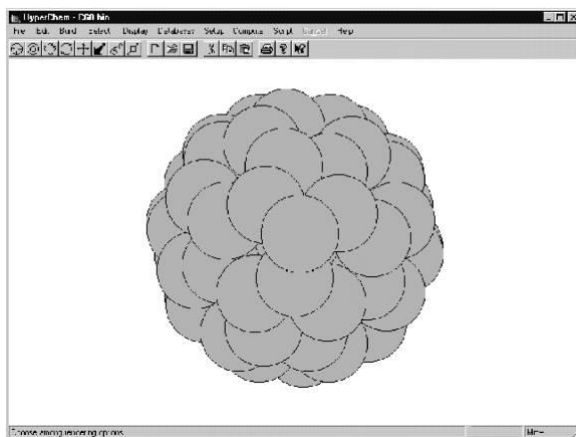
Використання молекулярних зображень

Щоб змінити зображення молекулярної системи:

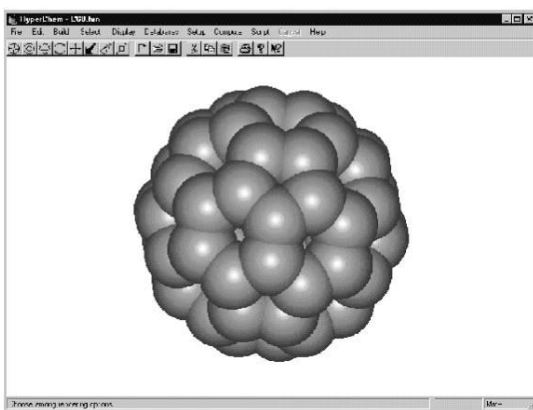
1. Вибрати *Renderings* у *Display* меню.
2. У діалоговому меню вибрати та позначити, наприклад, *Balls* (*Кулі*).
3. У верхній частині діалогового вікна натиснути на кнопку *Balls*, яка відкриває аркуш параметрів



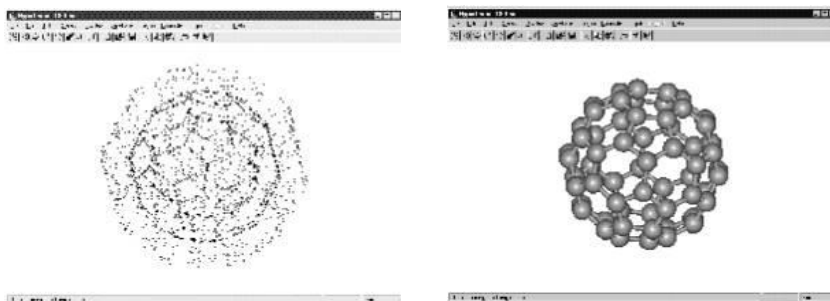
4. Якщо видалити мітку () *Shading* (*Затіннення*) і натиснути **ОК**, буде отримано наближене, але об'ємне зображення молекули, що швидко обробляється.



5. Якщо ж відзначити *Shading* і потім натиснути **OK** це дасть просторово заповнене зображення.



6. Якщо у діалоговому меню вибрати *Sticks & Dots* (*Стрижні та точки*). Таке уявлення добре демонструє форму молекули.



Натискання [**F2**] дозволяє відновити параметри зображення молекули, вибрані раніше. Це – еквівалент вибору *Last Rendering* (*Останній раз*) у дисплейному меню.

Завдання та розв'язування задач:

6.1 Знайти енергію дисоціації молекули N_2 методом МО ССП, вважаючи рівноважну відстань молекули $R=1.40$ а.о.

Базис АО: $1s(\text{H}_A) + 1s(\text{H}_B)$. Значення молекулярних інтегралів:

$$\langle \chi_A | \chi_B \rangle \equiv s = 0.753$$

$$\langle \chi_A | h | \chi_A \rangle \equiv h_{AA} = -1.110$$

$$\langle \chi_A | h | \chi_B \rangle \equiv h_{AB} = -0.968$$

$$(AA | AA) = 0.625$$

$$(AB | AB) = 0.323$$

$$(AA | BB) = 0.504$$

$$(AA | AB) = 0.426$$

6.2 Використовуючи метод МО, розгляньте можливість існування таких частинок: H^{2-} , H_2^+ , He^{2+} , He_2 , B_2^+ , B_2^- , Li_2 , Be^{2+} . Напишіть відповідні діаграми.

6.3 Використовуючи метод МО, розгляньте можливість існування таких частинок: C_2 , O_2 , N_2 , F_2 , O_2^{2-} , O_2^{2+} . Напишіть відповідні діаграми.

6.4 Яка з частинок в ряді: N_2^+ , N_2 , N_2^- є найстійкішою?

6.5 Як змінюються магнітні властивості частинок: O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} ?

6.6 Двоядерні молекули CO і NO . Полярність та міцність молекул відповідно до метода МО.

6.7 Виходячи з метода МО поясніть подібність властивостей N_2 і CO .

6.8 Поясніть, чому відрив одного електрона від молекули CO приводить до послаблення зв'язку, а від молекули NO – до його посилення?

6.9 Поясніть, чому молекула NO на відміну від молекули NO_2 менш схильна до димеризації?

Дата

Підпис викладача

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 7 (2 год)

Тема заняття: Метод молекулярних орбіталей Хюккеля

Опрацювання теоретичних питань:

- Основні наближення і обчислювальна схема методу МОХ.
- Молекулярні діаграми для спряжених систем.
- Електронна структура спряжених вуглеводнів.
- Теорія реакційної здатності органічних сполук.

Метод молекулярних орбіталей Хюккеля (МОХ)

1. Розглядаються молекули зі сполученими π - зв'язками.
2. Як базові АО розглядаються тільки валентні p -АО карбону або гетероатомів, які дають внесок у π -систему.
3. Використовується наближення нульового диференціального перекривання (НДП):

$$\chi_i \chi_j = \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

4. Внаслідок наближення НДП усі інтеграли спрощуються:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = 0, \quad S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}, \quad H_{\mu\mu} = \alpha$$
$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta \\ 0 \end{cases}$$

Величини α , β є емпіричними параметрами методу.

5. Рівняння Рутана зводяться до вигляду:

$$\sum_{\mu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) c_{i\mu} = 0.$$

6. Самоузгодження не потрібне.
7. Енергія молекули:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (n_i - \text{заселенність } i\text{-тої МО, } n_i = 0, 1 \text{ или } 2).$$

8. Заряди атомів (A - номер АО даного атома, n_A - число електронів, що вносяться в π -систему атомом A):

$$q_A = n_A - \sum_i n_i c_{iA}^2$$

9. Порядки зв'язків і валентності атомів:

$$p_{AB} = \sum_i n_i c_{iA} c_{iB}, \quad V_A = \sum_B p_{AB}$$

Якщо до π -системи, крім карбону, входить гетероатом X, значення параметрів α і β змінюються:

$$\alpha_X = \alpha_C + h\beta_{CC}, \quad \beta_{CX} = k\beta_{CC}.$$

Величини h і k є емпіричними параметрами і визначаються природою гетероатома та його зв'язків:

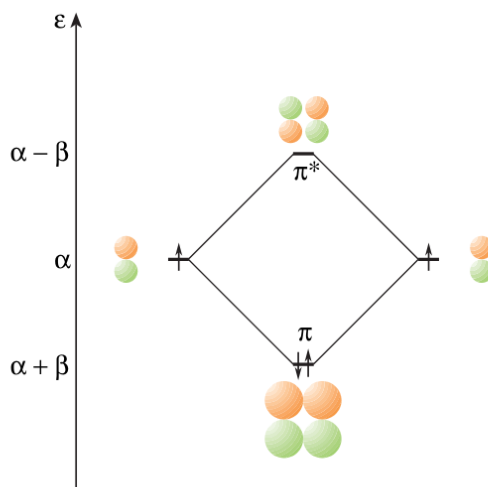
Атом	Зв'язок	h	k
C·	=C-C= (аром.св.)	0	1
	=C-C=	0	0.9
	-C=C-	0	1.1
N·	-N=C<	0.5	1
	-N=N-	0.5	1
	-N=Ar	0.5	0.8
N:	>N-C=	1.5	0.8
	>N-Ar	1.5	1
N ⁺	O ₂ N-Ar	2	0.7
O·	O=C<	1	0.8
O:	-O-C=	2	0.8
O ⁺	-O ⁺ =C<	2.5	1
S·	S=C<	0.4	1
S:	-S-C=	1.3	0.6
F	F-C=	3	0.7
Cl	Cl-C=	2	0.4
Br	Br-C=	1.5	0.3

Молекула етилену

Вихідними для цієї молекули є ϕ_1 і ϕ_2 2р АО атомів карбону, на кожній з яких розташовано по одному електрону з енергією α (теоретично Хюккеля немає необхідності використовувати чисельні значення параметрів, всі енергетичні характеристики прийнято виражати через α та β).

В результаті розрахунку отримано дві МО: π – зв'язуюча $\psi_1 = 0,707 \phi_1 + 0,707 \phi_2$ з енергією $\epsilon_1 = \alpha + \beta$ і π^* – розпушуюча $\psi_2 = 0,707 \phi_1 - 0,707 \phi_2$ з енергією $\epsilon_2 = \alpha - \beta$. Негативному знаку при C_{22} на схемі відповідає зміна знаків у пелюстків р АО на протилежні. В основному стан молекули етилену обидва

електрони займають нижню МО ψ_1 та π -електронна енергія E_π становить $2\alpha + 2\beta$. Енергія π -зв'язку в етилені, таким чином, дорівнює 2β . Інша експериментальна характеристика, яка може бути оцінена при розрахунку, - енергія переходу електрона з орбіталі ψ_1 на ψ_2 також дорівнює $\epsilon_2 - \epsilon_1 = 2\beta$.



π -МО в молекулі етилену

Завдання та розв'язування задач:

- 7.1** Методом Хюккеля (МОХ) знайти енергії МО, коефіцієнти розкладання МО за базисними АО, повну енергію молекули C_2H_4 .
 - 7.2** Методом МОХ знайти орбітальні енергії, коефіцієнти розкладання МО за базисними АО і повну енергію (1) алільного радикала $CH_2 - CH - CH_2$, (2) алільного катіона і (3) алільного аніона. (Прийняти $h=0, k=1$).
 - 7.3** Методом МОХ розрахувати орбітальні заряди атомів і порядки С-С зв'язків в алільному радикалі, катіоні й аніоні. Для радикала розрахувати спінові густини на атомах вуглецю.
 - 7.4** Методом МОХ знайти енергії МО, коефіцієнти розкладання МО, енергію молекули, орбітальні заряди атомів і порядки зв'язків у молекулі формальдегіду $CH_2 = O$.
- У наступних задачах для діагоналізації матриць можна використовувати програму *Huckel.xls**
- 7.5** Методом МОХ знайти енергії МО, коефіцієнти розкладання МО, енергію молекули, орбітальні заряди атомів і порядки зв'язків у молекулі хлорвінілу $CH_2=CH-Cl$.

- 7.6 Методом МОХ знайти енергії МО, коефіцієнти розкладання МО, енергію молекули, орбітальні заряди атомів і порядки зв'язків у молекулах $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ і $\text{CH}_2=\text{C}=\text{NH}$.
- 7.7 Методом МОХ знайти енергії МО, коефіцієнти розкладання МО, енергію молекули, орбітальні заряди атомів і порядки зв'язків у молекулах $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ і $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$.
- 7.8 Методом МОХ знайти енергії МО, коефіцієнти розкладання МО, енергію молекули, орбітальні заряди атомів і порядки зв'язків у молекулах бутадієну $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ і циклобутадієну C_4H_4 .
- 7.9 Методом МОХ знайти енергії МО, коефіцієнти розкладання МО, енергію молекули, орбітальні заряди атомів і порядки зв'язків у молекулі бензолу C_6H_6 .
- 7.10 Під час електрофільного заміщення в бензольне кільце електрофільні замісники атакують атоми вуглецю з максимальною електронною густиною. Визначити на основі розрахунку методом МОХ у які напрямки (*орто*-, *мета*-, *пара*-) піде заміщення в бензольному кільці молекули хлорбензолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.
- 7.11 Під час електрофільного заміщення в бензольне кільце електрофільні замісники атакують атоми вуглецю з максимальною електронною густиною. Визначити на основі розрахунку методом МОХ у які напрямки (*орто*-, *мета*-, *пара*-) піде заміщення в бензольному кільці молекули бензойної кислоти $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Що можна сказати про швидкість реакції порівняно з електрофільним заміщенням хлорбензолу?

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 8 (6 год)

Тема заняття: Метод валентних зв'язків та симетрія молекул

Опрацювання теоретичних питань:

- Резонансні структури. Кількісні характеристик молекул.
- Розрахунок енергії зв'язку в молекулі водню.
- Елементи теорії груп. Симетрія молекул. Елементи теорії лінійних зображень.
- Неемпіричні методи у квантовій хімії.

Приклад розв'язування задачі:

З допомогою енергії зв'язків можна визначити тепловий ефект реакції, якщо теплота утворення сполуки невідома (табличні енергії зв'язків відносяться лише до газів).

$$\Delta H = \sum E_{\text{розрив. зв'язків}} - \sum E_{\text{утвор. зв'язків}}$$

Для реакції $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

$$\Delta H = E(\text{C-H}) + E(\text{Cl-Cl}) - E(\text{C-C1}) - E(\text{H-Cl})$$

$$\Delta H = 413 + 242 - 328 - 431 = -104 \text{ кДж}$$

Завдання для самостійної роботи

1. Визначте зміну ентальпії реакції (тепловий ефект): $\text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ за величинами енергій зв'язків (додаток 1)

Таблиця

Енергії зв'язків

Зв'язок	Енергія (кДж/моль)	Зв'язок	Енергія (кДж/моль)
C – C	348	N ≡ N	941
C – H	413	Si – O	368
C – O	358	Si – Si	226
C = O	799	Si – H	323
C ≡ O	1072	Cl – Cl	242
C = C	614	I – I	151
C ≡ C	839	H – H	436
S = O	323	H – F	567
O ₂	495	H – Cl	431
O – O	146	H – Br	366
O – Cl	203	H – I	299
O – I	234	S – H	339
O – H	463	S – Cl	253
O – N	201	S – Br	218
N – N	163	S – S	266
N = N	418	C – C алмаз	356,2

2. Користуючись рівнянням Полінга для розрахунків теплоти утворення двоелементних сполук, на основі різниці електронегативності знайдіть теплоти утворення NH_3 , CO_2 , NCl_3 , PF_3 , CO .

Розв'язок: Розрахуйте теплоту утворення H_2O , користуючись рівнянням Полінга.

Рівняння Полінга має вигляд:

$$Q_f = 100 \sum (\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5 \sum (\chi_A - \chi_B)^4 - 235n(\text{N}) - 106n(\text{O})$$

де Q_f – теплота утворення, χ – електронегативності атомів A і B ,
 $n(\text{H})$ і $n(\text{O})$ – число атомів Гідрогену і Оксигену.

Підставляємо в рівняння значення $\chi_{(\text{H})} = 2,1$ $\chi_{(\text{O})} = 3,5$

$$Q_f = 100 \cdot 2 \cdot 1,4^2 - 6,5 \cdot 2 \cdot 1,4^4 - 106 \cdot 1 = 236 \text{ кДж/моль.}$$

Завдання та розв'язування задач:

- 8.1 Як змінюється міцність ковалентного зв'язку у молекулах: BeF_2 – BeCl_2 – BeBr_2 – BeI_2 ?
- 8.2 Чому існують молекули NF_3 і PF_5 , але не може існувати молекула NF_5 ?
- 8.3 Як з точки зору методів ВЗ можна пояснити більшу міцність зв'язку $\text{C} - \text{O}$ у молекулі CO , ніж у молекулі CO_2 ?
- 8.4 Визначте тип гібридизації центрального атома та передбачте геометричну будову таких частинок: OF_2 , H_3O^+ , BeH_2 , SO_3 , SiCl_4 , GaCl_3 , H_3BO_3 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , PF_5 , ClF_3 , H_5IO_6 , IF_5 ?
- 8.5 Чому, незважаючи на велику різницю в електронегативностях атомів Карбону ($\chi_{\text{C}} = 2,5$) та Флору ($\chi_{\text{F}} = 2,5$), молекула CF_4 – неполярна?
- 8.6 Визначте ступінь йонності (чи величину ефективного заряду на атомах H і Br) зв'язку $\text{H} - \text{Br}$, якщо дипольний момент молекули HBr дорівнює $2,6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а довжина зв'язку становить $1,41 \cdot 10^{-10}$ м.
- 8.7 Обчисліть довжину зв'язку $\text{H} - \text{F}$ в молекулі гідроген флуориду, якщо експериментальний дипольний момент молекули $\mu(\text{H} - \text{F})$ дорівнює $6,4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а ефективний заряд атома флуору – 0,435.
- 8.8 У яких із наведених нижче молекулах дипольний момент молекули близький до нуля: F_2 , COCl_2 , SiH_4 , CHCl_3 , POCl_3 ?
- 8.9 Визначте тепловий ефект реакції $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$, використовуючи енергії зв'язків.
- 8.10 Визначити групу симетрії лінійних молекул: HCl , H_2 , CO , CO_2 .

- 8.11 Визначити групу симетрії нелінійних молекул: H_2O , NH_3 , CH_3Cl , CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_2H_6 (затулована конформація), C_2H_6 (скручена конформація), SiH_4 .
- 8.12 Визначити групу симетрії молекул: H_2O_2 , циклобутан, циклогексан, PCl_5 (тригональна біпіраміда), SF_6 , орто-хінон, 1,3,5-триметилбензол, фероцен, біс-бензолхром, C_{60} .
- 8.13 Класифікувати МО етилену за НП ГС молекули.
- 8.14 Класифікувати МО алільного радикала за НП ГС молекули.
- 8.15 Використовуючи приведення гамільтоніану до блочно-діагонального вигляду в базисі симетризованих орбіталей, знайти енергію МО, коефіцієнти розкладання МО за АО та енергію молекули формальдегіду $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ методом МОХ. Класифікувати МО за НП ГС молекули.
- 8.16 Використовуючи приведення гамільтоніану до блочно-діагонального вигляду в базисі симетризованих орбіталей знайти енергію МО, коефіцієнти розкладання МО за АО та енергію молекул дихлоретиленів $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ і cis-CHCl=CHCl методом МОХ. Класифікувати МО за НП ГС молекули.

Дата

Підпис викладача

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 9 (2 год)

Тема заняття: Електричні властивості молекул

Опрацювання теоретичних питань:

- Електричний дипольний момент багатоатомних молекул.
- Полярні і неполярні речовини. Дипольний момент і симетрія молекул.
- Парціальні дипольні моменти зв'язків і структурних груп.
- Деформація молекул в зовнішньому електричному полі. Індукований дипольний момент і поляризованість молекули.
- Водневий зв'язок. Дисперсійні сили, їх особливості.

Завдання та розв'язування задач:

- 9.1 Як змінюється поляризуюча дія іонів: а) Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ; б) Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} ; в) Ca^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ?

- 9.2 Як змінюється поляризованість йонів: а) F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻; б) Mg²⁺, Na⁺, F⁻, O²⁻; в) S²⁻, Se²⁻, Te²⁻.
- 9.3 Чи можна віднести до йонних сполук AuCl₃, CrO₂, NbCl₅, WF₆, OsO₄? Відповідь обґрунтуйте.
- 9.4 Чому у водному розчині CaCl₂ практично повністю дисоціює на йони, а HgCl₂ – практично не дисоціює?
- 9.5 Поясніть зниження температури плавлення солі CuCl (430°C) порівняно з температурою плавлення солі NaCl (810°C), незважаючи на те, що радіуси іонів Na⁺ та Cu⁺ однакові (0,098 нм).
- 9.6 Чому натрій та калій гідроксиди плавляться без розкладання, а аргентум (I) та купрум (I) гідроксиди – нестійкі при кімнатній температурі?
- 9.7 Йонні радіуси Sr²⁺ та Pb²⁺ близькі. Яка з сполук – SrF₂ або PbF₂ – матиме вищу температуру плавлення і чому?
- 9.8 Чому при перетворенні AgCl на AgI збільшується інтенсивність забарвлення?
- 9.9 Поясніть, чому HgCl₂ – безбарвний, HgI₂ – яскраво-червоний, K₂[HgI₄] – безбарвний, а Ag₂[HgI₄] – жовтий.
- 9.10 Як пояснити зміну забарвлення оксидів у ряду: K₂O, CaO (білий), Sc₂O₃, TiO₂, V₂O₅ (оранжевий), CrO₃ (червоний), Mn₂O₇ (зелений)?
- 9.11 Поясніть, чому кристалічний PbI₂ має жовте забарвлення, а розчин його у воді – безбарвний.
- 9.12 Поясніть, чому зі зменшенням ступеня окиснення Титану збільшується інтенсивність забарвлення його хлоридів: TiCl₄ (безбарвний); TiCl₃ (фіалковий); TiCl₂ (чорний).
- 9.13 Поясніть, як змінюється температура плавлення у ряду: SrF₂ – SrCl₂ – SrBr₂ – SrI₂.
- 9.14 Поясніть підвищення температури термічної дисоціації гідроксидів у ряду: Mg(OH)₂ (160°C), Ca(OH)₂ (550°C), Sr(OH)₂ (780°C), Ba(OH)₂ (900°C).
- 9.15 Як можна пояснити добру розчинність більшості йонних кристалів у полярних розчинниках?
- 9.16 Визначте сумарне число йонів Na⁺ і Cl⁻ в елементарній комірці NaCl.
- 9.17 Обчисліть довжину ребра в елементарній комірці NaCl, якщо густина кристалу дорівнює 2,17 г/см³.
- 9.18 Розрахунок енергії йонних кристалів за рівнянням Капустинського і за циклом Борна – Габера таких речовин: CsCl, CaI₂, LiF.

Радіуси йонів елементів, знайдені експериментально, нм

іон	r	іон	r	іон	r
Li ⁺	0.068	Al ³⁺	0.057	Te ²⁻	0.222
Na ⁺	0.095	Cu ²⁺	0.080	H ⁻	0.136
K ⁺	0.133	Zn ²⁺	0.083	F ⁻	0.133
Rb ⁺	0.146	S ²⁻	0.186	Cl ⁻	0.181
Cs ⁺	0.165	Se ²⁻	0.198	Br ⁻	0.196
Mg ²⁺	0.074			I ⁻	0.220
Ca ²⁺	0.104				

- 9.19** Поясніть, чому температура кипіння благородних газів закономірно збільшується від гелію до радону.
- 9.20** Яка речовина і чому повинна мати вищу температуру плавлення – водень чи метан?
- 9.21** Чому гелій не можна добути у твердому стані при атмосферному тиску?
- 9.22** Як і чому змінюється агрегатний стан простих речовин від фтору до йоду при кімнатній температурі?
- 9.23** T_{кип} NF₃, PF₃ і AsF₃ відповідно дорівнюють 144 К, 178 К, 336 К. Поясніть цю закономірність.
- 9.24** Поясніть закономірність зміни температур кипіння наведених нижче речовин: BF₃(-101°C), BCl₃(13°C), BBr₃ (91°C), BI₃ (210°C).
- 9.25** Поясніть зниження температури плавлення у ряду: Sb (631°C), Te (450°C), I (113°C), Xe (-111°C). Як у цьому ряду змінюється характер зв'язку у твердих речовинах?
- 9.26** Поясніть, чому в побуті ширше використовують бутан-пропанову суміш газів або бутан, а не метан чи етан.
- 9.27** Поясніть чому теплоти плавлення LiCl, NaCl, KCl (відповідно 20,1 кДж/моль; 26,3; 28 кДж/моль) більші за теплоти плавлення HF, H₂O, NH₃ (відповідно 4,56 кДж/моль; 6,02 кДж/моль; 6,5 кДж/моль). Чи однакова природа хімічного зв'язку, яка зумовлює димеризацію алюміній хлориду та фтороводневої кислоти?
- 9.28** Чому водневий зв'язок впливає на властивості NH₃, H₂O, HF, але не має помітного впливу на властивості PH₃, H₂S і HCl?
- 9.29** У якої сполуки C₂H₅OH чи C₂H₅SH вищою є T_{кип} ? Чому?
- 9.30** Як змінюється стійкість гідратів E • 5,75H₂O у ряду Ar – Xe.
- 9.31** Поясніть, чому температура кипіння води не вписується в зальну закономірність зміни температур кипіння халькогеноводнів: H₂O (100°C), H₂S (-60°C), H₂Se (-41°C), H₂Te (-2°C). Наведіть інші аналогічні приклади.
- 9.32** Між молекулами яких речовин можуть утворюватися водневі зв'язки: HF, H₂O, H₂Te, NH₃, CH₄, SiH₄, HCOOH, PH₃, C₂H₅OH?

9.33 Поясніть, чому молекули оцтової кислоти навіть у газоподібному стані димерні.

9.34 Як пояснити, що температура кипіння води значно вища за температуру кипіння фтороводню, хоч дипольний момент молекули H_2O ($6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл•м) менший, ніж у молекули HF ($6,4 \cdot 10^{-30}$ Кл•м)?

Дата

Підпис викладача

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 10 (4 год)

Тема заняття: Теорія кристалічного поля

Опрацювання теоретичних питань:

- Опис будови комплексних сполук за допомогою теорії кристалічного поля (ТКП).
- Аналіз розщеплення d-рівнів центрального іона в електростатичних полях різної симетрії.
- Параметри розщеплення. енергія стабілізації кристалічним полем (ЕСКП).
- Аналіз електронних спектрів і магнітних властивостей комплексів на основі ТКП.
- Ефекти Яна-Теллера.

Більш спроможною для пояснення багатьох властивостей комплексних сполук виявилася *теорія кристалічного поля* (скорочено **ТКП**). Спочатку (Бете, 1929 р.) вона була створена для аналізу спектрів і магнетизму твердих кристалічних речовин, зокрема рубіну. Пізніше цю теорію використали для обґрунтування аналогічних властивостей комплексних сполук, відповідно збереглася і її назва.

Теорія кристалічного поля є сучасною теорією, основою на електростатичних взаємодіях. Але уявлення простої електростатичної теорії про йонний зв'язок між катіоном і аніоном (чи диполем), які є зарядженими точками – кульками, розвинуті з позицій квантової механіки. Аніон є точкою, яка є джерелом електростатичного поля, а це поле впливає на d-підрівень катіона і викликає у ньому певні зміни. Отже, комплексоутворювач в ТКП – це катіон d-елемента.

У вільному d – катіоні всі 5d – АО центрального атома мають однакову енергію і носять назву п'ятикратно вироджених (рис.2, а). Коли катіон попадає в оточення негативно заряджених лігандів енергія його d-орбіталей змінюється.

В уявному симетричному оточенні, коли ліганди знаходяться на однаковій відстані від центрального атома і негативно заряджені аніони з однаковою силою відштовхуються від d -електронів катіона, всі п'ять АО підвищать свою енергію на певну однакову величину (мал.2, б). Якщо ж ліганди перебувають на різних відстанях від d -орбіталей, то відбувається розщеплення енергії d -підрівня, оскільки енергія електронів на АО, розташованих ближче до лігандів, зростає більше порівняно зі сферичним оточенням, а енергія більш віддалених від лігандів атомних орбіталей – менше. Розщеплення d -підрівня характеризується:

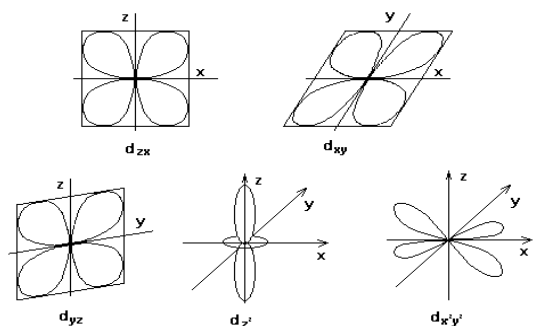
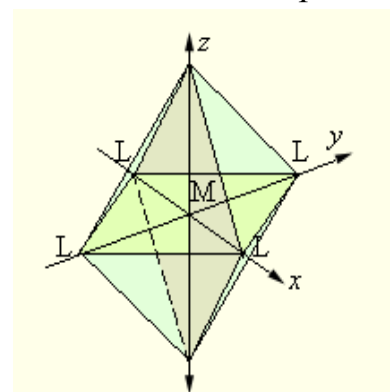
1. кількістю рівнів енергії, що виникають;
2. відстанню між ними, яка називається **величиною розщеплення Δ** (грецька літера " дельта").

Ці обидві характеристики залежать як від центрального атома, так і від поля лігандів (сили їх впливу).

Властивості катіона, які визначають характер розщеплення, - це заряд ядра, заряд йона та кількість d -електронів. Властивості поля лігандів, яке вони створюють, залежать від їх заряду, координаційного числа та просторової структури комплексу, яка ще носить сучасну назву **координаційного поліедра**.

Розглянемо вплив симетрії поліедра на характер розщеплення d -підрівня.

В октаедричному комплексі лігандів найближче розташовані орбіталі dz^2 і dx^2-y^2 (лежать по осях x, y, z), внаслідок чого електрони, які перебувають на цих орбіталях зазнають найбільших сил відштовхування лігандів. Як результат -енергія цих двох орбіталей підвищиться порівняно із сферичним оточенням. Орбіталі dxy, dzx, dzy знаходяться поміж лігандами (напрявлені по бісектрисах між осями), і відштовхування між електронами цих орбіталей та лігандами значно слабше. Тому енергія цих орбіталей понижена порівняно із сферичним кристалічним полем. (рис.2, в).



Отже, d -підрівень комплексоутворювача в октаедричному кристалічному полі лігандів розщеплюється на два підрівні: **дуплет з підвищеною енергією dz^2 і dx^2-y^2** – орбіталей (цей підрівень позначають в літературі d_γ або e_g) і **триплет з пониженою енергією dxy, dzx і dzy** - орбіталей, який позначається d_ϵ або t_{2g} .

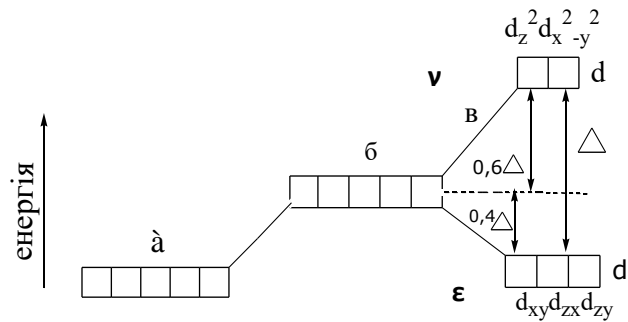


Схема енергетичних рівнів d -орбіта лей центрального атома:

- вільний йон;
- йон у сферичному полі;
- йон в октаедричному полі лігандів;

Енергія розщеплення Δ , що є різницею між верхнім і нижнім рівнями, складається з двох частин: *енергії стабілізації* кристалічним полем, яка дорівнює $0,4\Delta$ і *енергії дестабілізації* кристалічним полем, яка дорівнює $0,6\Delta$. Це означає, що енергія двох орбіталей, у яких вона підвищилася, дорівнює енергії трьох орбіталей, у яких вона понизилася; і в цілому значення енергії d -підрівня поліедра порівняно з енергією d -підрівня у сферичному полі не змінилося. Отже, кожний електрон, розміщений на триплеті d_ϵ , знижує енергію комплексу на $0,4\Delta$, а електрон, що знаходиться на дуплеті d_ν , підвищує на $0,6\Delta$. І чим більша Δ , тим більша Δ , тим більший енергетичний вигравш від розміщення електронів на d_ϵ -орбіталах. Із збільшенням числа електронів на нижньому рівні і зменшенням на верхньому комплекс стає міцнішим.

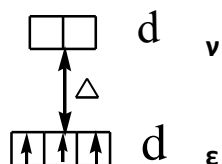
Енергію розщеплення Δ експериментально знаходять за спектрами поглинання розчинів комплексних сполук. Її також можна розрахувати теоретично методами квантової механіки. Великий вплив на Δ має природа ліганда, яка обумовлює силу кристалічного поля. Ліганди, які створюють сильніше поле, викликають відповідно більше розщеплення d -підрівня комплексоутворювача. За підвищенням здатності лігандів до розщеплення d -підрівня вони розташовуються в експериментально одержаний ряд, який називають *спектрохімічним*:



Для слабкого поля $\Delta < 240$ кДж/моль, для сильного $\Delta > 240$ кДж/моль

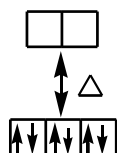
В октаедричному комплексі енергія розщеплення кристалічним полем Δ найбільша.

В цілому розподіл електронів на розщеплених рівнях повинен відповідати стану з мінімальною енергією. Якщо число електронів у йона не перевищує трьох, то вони займуть нижній d_ϵ -триплет відповідно до правила Гунда. Так, у йона Cr^{3+} , який має на d -підрівні $3d^3$ -конфігурацію, кожний електрон займає одну з трьох d_ϵ -орбіталей:

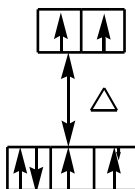


Якщо у йона центрального атома на d-підрівні міститься більше електронів, то їх розподіл залежатиме від **співвідношення параметра розщеплення Δ і енергії спарювання електронів $E_{сп}$** , на яку підвищується енергія комплексу при утворенні електронної пари внаслідок відштовхування електронів.

Так, при утворенні комплексу Fe^{2+} з ціанід-іонами CN^- $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $\Delta = 395$ кДж/моль, а $E_{сп} = 210$ кДж/моль, тому в цьому випадку сильного кристалічного поля ймовірним є утворення *низькоспінового комплексу*:



І навпаки, при взаємодії Fe^{2+} з молекулами води, які створюють слабе поле при утворенні аквакомплексу $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ($\Delta = 124$ кДж/моль) електронам вигідніше утворити *високоспіновий комплекс*, що відповідає правилу Гунда на обох рівнях:

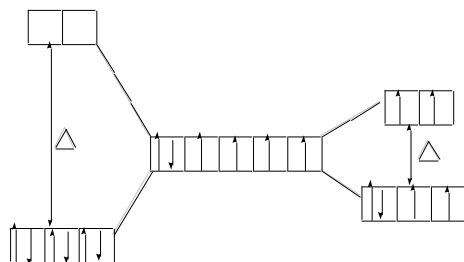


Якраз із електронним розподілом пов'язують магнітні властивості комплексів на основі ТКП. Діамагнетиками є комплекси, в яких на d-підрівнях відсутні неспарені електрони, тоді сумарний магнітний момент комплексу дорівнює нулю (низькоспіновий ціанідний комплекс Fe^{2+}). При наявності неспарених електронів (високоспіновий аквакомплекс Fe^{2+}) створюється сумарний магнітний момент комплексу і внаслідок взаємодії його із зовнішнім магнітним полем проявляється парамагнетизм (комплекс втягується цим полем).

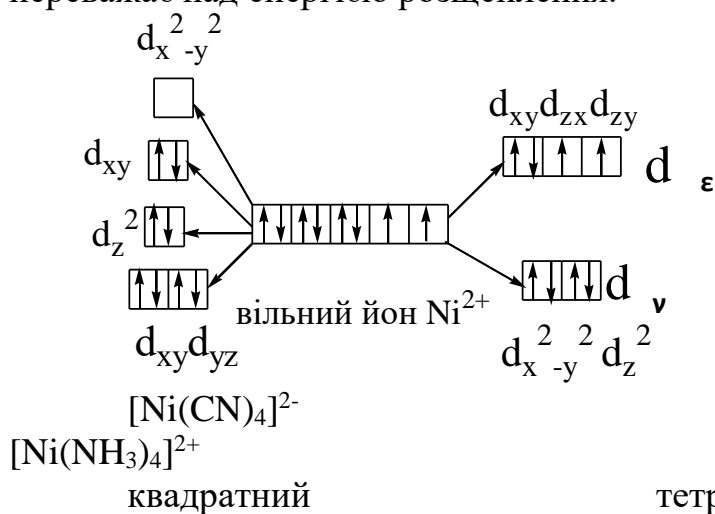
Розглянемо ще такий приклад.

Октаедричні комплекси $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ і $[CoF_6]^{3-}$ утворені йоном Co^{3+} з електронною структурою $3d^6 4s^0$, оскільки у Co^0 була конфігурація $3d^7 4s^2$, і лігандами NH_3 і F^- , які відповідно створюють сильне і слабе кристалічне поле.

Розподіл електронів по d-АО у $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ призводить до утворення діамагнітного низькоспінового комплексу, а у $[\text{CoF}_6]^{3-}$ до парамагнітного високоспінового:



В *тетраедричному полі* розщеплення d-підрівня центрального атома дещо інше. Три d_{ϵ} -орбіталі мають тепер вищу енергію, бо при цій структурі поліедра d_{xy} , d_{xz} , d_{zy} знаходяться ближче до лігандів і зазнають більшого відштовхування, а d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ навпаки - далі і d_{γ} - рівень має енергію нижчу. Енергія розщеплення в цьому випадку значно менша, ніж в октаедричному, бо лігандів всього чотири. Тому тетраедричні комплекси належать до високоспінових (якщо d-підрівень не заповнений), оскільки енергія спарювання переважає над енергією розщеплення.



квадратний

тетраедричний

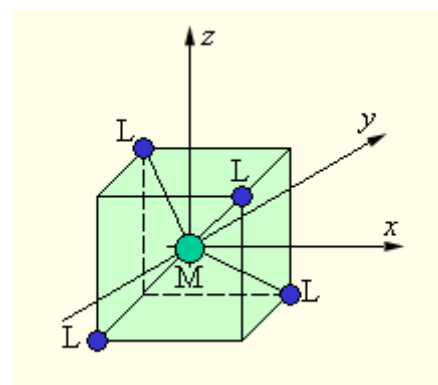


Схема розщеплення d-підрівня йона Ni^{2+} і електронна структура комплексів у квадратному та тетраедричному полях

У *квадратному комплексі* координаційне число комплексоутворювача теж дорівнює чотири, але розщеплення йде по-іншому. Орбіталь $d_{x^2-y^2}$ чотирма листочками напрямлена до вершин квадрата (вздовж осей x і y). Чотири ліганди знаходяться біля них, тому енергія цієї орбіталі найбільша. Найменшого

відштовхування зазнають d_{zx} і d_{yz} орбіталі, тому енергія їх найнижча. Квадратні комплекси є характерними для йонів з конфігурацією d^8 і лігандів, що створюють сильне поле, тому майже завжди є низькоспіновими і діамагнітними, оскільки вигідніше заповнювати нижні орбіталі. Такого типу комплекси утворюють Pd (II), Pt (II), Au (III), зокрема площинно-квадратним є комплекс цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂], який використовується для лікування раку деяких органів. На рис.3 зображена електронна структура двох комплексів Ніколу з координаційним числом чотири, що ілюструє вищесказане.

Вплив комплексоутворювача на величину енергії розщеплення.

Природа комплексоутворювача, що визначається зарядом ядра, впливає таким чином. По групі зверху вниз орбіталі центрального атома займають більше місця в просторі і сильніше взаємодіють з лігандами. Так, Δ більше у атомів IV-періоду, ніж у V-го. Енергія спарювання по групі зменшується внаслідок розрідження хмаринок.

Зі зростанням заряду йона енергія розщеплення, як правило, зростає. Для прикладу у Fe²⁺ $\Delta = 124$ кДж/моль, а у Fe³⁺ = 163 кДж/моль при однакових лігандах H₂O, бо з підвищенням заряду йона ліганди сильніше притягуються ним і ефект кристалічного поля збільшується.

$$\text{Наближено} \quad \Delta \approx K \cdot Z^2 \cdot r^2,$$

де K - коефіцієнт пропорційності, Z і r - радіус і заряд йона d -елемента.

На основі ТКП вдалося ***пояснити і специфічне забарвлення комплексів.***

Воно обумовлене тим, що величина енергії розщеплення кристалічним полем є близькою до енергії фотона видимого світла. Комплекс поглинає кванти, енергія яких якраз і дорівнює різниці між нижчими і вищими АО розщепленого d -підрівня. Забарвлення комплексної сполуки визначається тією частиною видимого світла, яка залишається не поглинутою. Наприклад, в октаедричному комплексі [Ti(H₂O)₆] йон Ti³⁺ має один електрон, який в основному стані перебуває на нижчій за енергією d_e -АО. При поглинанні кванта енергії Δ , електрон промотується на вищу d_γ -АО.

Максимум поглинання припадає на довжину хвилі 500 нм, що відповідає лимонно-жовтому кольору світла. Водночас комплекс пропускає доповнюючи сині і червоні промені, що надає водним розчинам Ti (III) синьо-червоного (інакше фіолетового) забарвлення. Комплекси, які поглинають в діапазоні довжин хвиль 430-480 нм, тобто, синю частину видимого світла, забарвлені в жовтий колір. Інтервал поглинання 730 - 760нм (пурпурні промені) надає комплексам доповнюючого зеленого кольору.

У сполуках зі структурою йонів d^0 (Be²⁺, Al³⁺, Sc³⁺) і d^{10} (Ag⁺, Cu⁺, Zn²⁺) перехід d -електронів неможливий і забарвлення відсутнє. Інколи комплекс

може бути безбарвним, якщо енергія розщеплення занадто велика ($\lambda < 400\text{nm}$) і поглинання відбувається в ультрафіолетовій частині спектра (наприклад, $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$), або занадто мала ($\lambda > 400\text{nm}$) і поглинаються інфрачервоні промені (безводний CuSO_4).

Отже, теорія кристалічного поля на достатньому рівні пояснила низку властивостей комплексів, які не зміг обґрунтувати метод валентного зв'язку, але вона теж має певні недоліки. Припущення про чисто йонний характер зв'язку між центральним атомом і лігандами не може задовільно описати сполуки з чисто ковалентним зв'язком, як карбоніли, нітросили, тощо. Також і в йон-дипольних взаємодіях (аквакомплекси, аміакати) розщеплення d -підрівня не є чисто електростатичним, а значно складніше. Поза цією теорією залишилося і питання про просторову структуру комплексу. Названі вади пов'язані з тим, що ТКП зовсім не зачіпає електронної структури лігандів, що теж змінюється під впливом комплексоутворювача.

Електронні стани і комплексоутворювача, і лігандів розглядає *теорія поля лігандів (ТПЛ)*, в основі якої лежить метод молекулярних орбіталей. Але через свою складність вона не використовується в даному курсі хімії.

Завдання та розв'язування задач:

10.1 Визначте тип гібридизації і просторову структуру комплексних йонів:

а) $[\text{PdCl}]^{2-}$ - діамагнітний;

б) $[\text{CoCl}_4]^{-}$ - парамагнітний.

10.2 Напишіть рівняння гідролізу Cr^{3+} як взаємодію комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ з водою.

10.3 Який з йонів має сильніші кислотні властивості: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ чи $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?

10.4 Визначте тип гібридизації і просторову структуру комплексних йонів:

10.5 Напишіть рівняння гідролізу Cr^{3+} як взаємодію комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ з водою.

10.6 Який з йонів має сильніші кислотні властивості: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ чи $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?

Лабораторна робота:

Синтез і дослідження тіоціанатних комплексів металів

Завдання

1. Використовуючи спектрофотометричний варіант методу Б'єрума, дослідити процес ступінчастого комплексоутворення в системі $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNCS}$ у водноацетонових розчинах (об'ємне співвідношення вода ацетон дорівнює 1 : 1) і визначити ступінчасті константи стійкості тіоціанатних комплексів кобальту.

2. Синтезувати по 1 г сполук $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$, $[\text{R}_4\text{N}]_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ і $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; пояснити, чим обумовлена різниця в умовах синтезу комплексів, вибір розчинників і зовнішньосферних катіонів. Як зовнішньосферні катіони впливають на величину координаційного числа і стійкість комплексів? Чим можна пояснити високу кінетичну інертність комплексів хрому(III)?

Визначити якісну розчинність одержаних комплексів у воді та основних органічних розчинниках.

3. Визначити відсотковий вміст металу в комплексах методом трилонометричного титрування. Чи потрібно перед титруванням проводити пробопідготовку? Якщо так, то яку?

4. Розглянути ІЧ спектри тіоціанату калію і синтезованих комплексів у таблетках із КВг та вазеліновому маслі й зробити висновки про спосіб координації тіоціанатних груп. Які типи координації тіоціанатних груп вам відомі та які ІЧ критерії необхідно використати для встановлення типу їх координації? Пояснити причини різного характеру координації ацидоліганду в одержаних сполуках. Чи залежить положення смуг в ІЧ спектрі від методу його реєстрації?

6. Розрахувати теоретичні значення ефективних магнітних моментів ЕСКП для одержаних сполук.

Синтез сполук

Калій тетраізоціанатоко-бальтат (II), $K_2[Co(NCS)_4]$

Готують ацетонові розчини $Co(NO_3)_2$. При їх зливанні в мольному, співвідношенні 1 : 4 в розчині утворюється $K_2[Co(NCS)_4]$, а в осад випадає $NaNO_3$ який відфільтровують. При кристалізації утворюються кристали синього кольору.

Тетраалкіламоній гексатиоціанатобісмутат(III), $[R_4N]_3(Bi(SCN)_6)$ (R- CH_3 , C_2H_5 , n- C_4H_9).

Готують ацетонові розчини $BiCl_3$, і $NaSCN$, При їх змішуванні в мольному співвідношенні 1 : 3 у розчині утворюється $Bi(SCN)_3$, а в осад випадає $NaCl$, який відфільтровують. Потім готують спиртові розчини $[R_4N] Br$ і $KSCN$, при взаємодії яких утворюються $[R_4N] SCN$, а в осад випадає бромід калію. Для синтезу координаційних сполук змішують ацетонові розчини $Bi(SCN)_3$ і $[R_4N] SCN$ у співвідношенні компонентів 1 : 3. При кристалізації утворюються відповідні осади, які мають оранжево-жовте забарвлення.

Калій гексаізоціанатохромат(III), $K_3[Cr(NCS)]_6 \cdot 4H_2O$

15г $KNCS$ і 7.5 г $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ розчиняють у 30 мл дистильованої води, випаровують досуха на піщаній бані й добре розтирають. Потім суміш переносять у круглодонну колбу з оберненим холодильником і при нагріванні екстрагують $K_3[Cr(NCS)]_6 \cdot 6H_2O$ 10-15 мл спирту, суміш нагрівають 15-20 хв і зливають спиртовий екстракт. Ці операції повторюють доти, доки нова порція спирту не буде блідо-рожевого кольору (приблизно три рази). Гарячий розчин фільтрують, фільтрат випарюють досуха на водяній бані й знову екстрагують абсолютним спиртом. Одержану спиртову витяжку випарюють до виділення кристалів. Після, охолодження їх фільтрують, промивають етером і сушать на повітрі.

Властивості: Фіалкові кристали, розчинні у воді й нерозчинні в етері.

Дата

Підпис викладача

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 11 (2 год)

Тема заняття: Теорія поля лігандів

Опрацювання теоретичних питань:

- Основи теорії поля лігандів (ТПЛ).
- π -зв'язку в комплексних сполуках.
- Правило 18 електронів.

Лабораторна робота:

Синтез та дослідження комплексу купруму(II) з гліцином (амінооцтовою кислотою)

Завдання

1. Методом рН-потенціометрії визначити константи кислотної дисоціації амінооцтової кислоти.

2. Методом рН-потенціометрії дослідити процес комплексоутворення в системі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O}$ та визначити склад і ступінчасті константи стійкості комплексів, які утворюються.

3. За допомогою програми побудувати криві розподілу ліганду і комплексів залежно від рН.

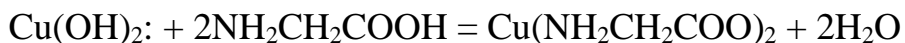
4. Синтезувати сполуку $\text{Cu}(\text{Gly})_2$, визначити у ній відсотковий вміст купруму. Чи потрібна попередня пробопідготовка і яка?

5. Інтерпретувати електронні спектри поглинання та ІЧ спектри амінооцтової кислоти і $\text{Cu}(\text{Gly})_2$.

6. Передбачити магнітний момент одержаного комплексу і пояснити, чому іони купруму (II) проявляють схильність до утворення комплексів з D_{4h} симетрією?

Синтез сполуки

Аміноацетат купруму (гліцинат) $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$. Його можна отримати у вигляді, голчастої або пластинчастої модифікації. Для отримання солі голчастої модифікації свіжеосаджений $\text{Cu}(\text{OH})_2$, взятий у надлишку, розчиняють у розчині амінооцтової кислоти:



Гідроксид купруму отримують змішуванням розчинів $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і CuSO_4 , у таких співвідношеннях, щоб отриманий розчин перестав давати лужну реакцію на лакмус. Водну суспензію $\text{Cu}(\text{OH})_2$, з домішками BaSO_4 , нагрівають протягом декількох годин на водяній бані з розчином аміноацетату, потім кип'ятять 30 хв. Осад BaSO_4 , і надлишковий $\text{Cu}(\text{OH})_2$ відфільтровують, а темно-синій фільтрат упарюють до початку кристалізації. З охолодженого розчину випадають кристали у вигляді блакитних голок.

Синтез та дослідження пентандіонатів-2.4 (ацетилацетонатів) 3d-металів

Завдання

1. Синтезувати ацетилацетонати хрому(III), феруму(III), кобальту(II), нікелю(II) та купруму(II), використовуючи різні методики синтезу (реакції обміну у водних розчинах при регульованому рН, екстракційний, прямий та електрохімічний синтези). Пояснити, чому синтез сполуки хрому відбувається найважче. Визначити і пояснити розчинність синтезованих комплексів у воді, спиртах, бензолі, хлороформі.

2. Провести очистку комплексів купруму та хрому методом вакуумної сублимації. Як можна пояснити високу леткість ацетилацетонатів багатьох металів? Чому ацетилацетонати кобальту і нікелю нелеткі?

3. Інтерпритувати ІЧ спектри ацетилацетонатів металів у таблетках із KBr , визначити положення основних смуг поглинання ацетилацетонатного ліганду і зробити висновок про його тип координації в синтезованих комплексах.

5. Вивчити вплив розчинника (хлороформ, етанол, ДМФА, Ру) на електронні спектри комплексів купруму. У чому причина змін, які ви спостерігаєте? Написати рівняння відповідних реакцій.

Синтез сполук

Пентадіонат-2.4 (ацетилацетонат) феруму(III), Fe(acac)₃

До водного розчину, що містить 0.5 г іонів феруму(III), додають розчин азотної кислоти до рН 1.0 і струшують у ділительній воронці з 50%-м розчином ацетилацетону у хлороформі впродовж 3 хв. При цьому у хлороформ переходить 96 % феруму у вигляді ацетил-ацетонатного комплексу. Після відділення органічного шару хлороформ упарюють у вакуумі до кристалізації інтенсивно червоного комплексу Fe(acac)₃.

Пентадіонат-2.4 (ацетилацетонат) кобальту(III), Co(acac)₃

До водного розчину, що містить сіль, додають кобальту(II), додають кілька мілілітрів ацетилацетону і 5 мл 3%-го розчину пероксиду гідрогену. Встановлюють рН 8-9 та нагрівають розчин так, щоб він слабо кипів протягом 10 хв. Потім охолоджують і підкисляють до рН 1. Ацетилацетонат кобальту(III) екстрагується кількісно 50%-м розчином ацетилацетону у хлороформі (об'єми водної та органічної фази співвідносяться як 1 : 1). Co(acac)₃ має інтенсивне зелене забарвлення.

Пентадіонат-2,4 (ацетилацетонат) купруму(II), Cu(acac)₂

Перший спосіб.

До насиченого водного розчину ацетату купруму(II) додають рівний за об'ємом спиртовий розчин ацетилацетону при мольному співвідношенні компонентів 1:2. Утворений дрібнокристалічний осад відфільтровують, промивають водою та очищують методом вакуумної сублімації.

Другий спосіб.

Змішують водні розчини хлориду купруму та ацетилацетону, у яких співвідношення реагентів дорівнює 1 : 2. За допомогою розчину ацетату натрію встановлюють рН 5-6. Осад, який при цьому виділяється, відфільтровують, промивають водою та очищують методом вакуумної сублімації. За аналогічною методикою можуть бути одержані ацетилацетонати кобальту - Co(acac)₃ ,

нікелю - $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$, феруму - $\text{Fe}(\text{acac})_3$, а також 1,1,1,-трифторпентандіонати (трифторацетилацетонати).

Пентандіонат-2,4 (ацетилацетонат) хрому(III), $\text{Cr}(\text{acac})_3$

Суміш 4 г $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 150 мл води, 4 г ацетилацетону та 5 мл 2 н CH_3COOH нагрівають доки всі компоненти не розчиняться та не почнеться кристалізація комплексу. Отриманий розчин кип'яють доки рідина не починає кипіти поштовхами. Реакційну суміш поступово охолоджують, а перед фільтруванням ставлять на лід. При першій кристалізації отримують 1.8 г ацетилацетонату хрому, який можна перекристалізувати з суміші хлороформу та бензолу або очистити методом вакуумної сублімації

Пентандіонат-2,4 (ацетилацетонат) нікелю(II), $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Електросинтез ацетилацетонату нікелю проводять із використанням нікелевих електродів, занурених у метанольний розчин ацетилацетону. Механізм взаємодії передбачає анодне розчинення металу з наступним комплексоутворенням:



Електролітично розчиняють розраховану кількість Ni (0.0034 моль, що становить 0.2 грама) в 25 мл. метанолу у присутності 0.00816 моль (0,84 мл з 20%-м надлишком) ацетилацетону і 0.1 г LiBr як фонового електроліту при перемішуванні розчину магнітною мішалкою протягом 2 год. Відстань між електродами - 0.5 см. Анодне розчинення проводять за напруги 10 В і сили струму - 85 мА. У синтезі використовують випрямляч змінного струму з паралельно підключеним до нього вольтметром для контролю за напругою, за якою проходить синтез. Після завершення електролізу. Фільтрують, світло-зелений осад $\text{Ni}(\text{acac})_2$ промивають, ізопропанолом та сушать на повітрі. Вихід комплексу становить -- 86%

Дата

Підпис викладача

Рекомендована література

Основна:

1. Слета Л.О., Іванов В.В. Квантова хімія. Харків: Фоліо. 2007. – 443 с.
2. Яцимирський В., Яцимирський А. Квантова хімія. — К.: ВПЦ «Київський університет», 2009. — 479 с.
3. Стрижак П.Є. Квантова хімія: Підручник для студентів вищих навчальних закладів. – К.: Вид. дім «КМА», 2009. — 458 с.
4. Курта С.А. Будова речовини.- Івано-Франківськ.. —2007. — 162.
5. Сліпенюк Т.С. Будова речовини: Навч.пос. – Чернівці: Рута, 2005. – 76 с.

Додаткова

1. Черановський В.О., Іванова К.Ф. Основи будови речовини. Навчальний посібник для студентів хімічного факультету – Харків: ХНУ, 2003. -121 с.
2. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії. – Львів: Світ, 2000. - 424 с.

Інтернет ресурси:

1. Бібліотека Житомирського державного університету імені Івана Франка [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: http://irbis.zu.edu.ua/cgi-bin/irbis64r_11/cgiirbis_64.exe
2. Бібліотека українських підручників [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://pidruchniki.ws/>
3. Державна науково-педагогічна бібліотека України ім. В. О. Сухомлинського. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: www.dnrb.gov.ua
4. Національна бібліотека України імені В.І.Вернадського: режим доступу: <http://nbuv.gov.ua>

Література, використана при укладанні інструктивно-методичних матеріалів до лабораторних занять

1. Будова атома та періодичність: навчальний посібник (для здобувачів вищої освіти СО «Бакалавр» напряму підготовки «Хімія»); видання друге, доповнене / укладачі: Г. М. Розанцев, С. А. Неділько, С. В. Радіо. — Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2017. — 182 с.

2. Скопенко В.В. Координаційна хімія. Практикум / В.В. Скопенко, В.Я. Зуб. – К.: Київський університет, 2002 – 332 с