

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

О. В. ПЕРЛОВА

БУДОВА РЕЧОВИНИ

Навчально-методичний посібник

ОДЕСА

ОНУ

2014

УДК 544.1(075.8)

ББК 24.5я73

П26

Друкується за рішенням Науково-методичної ради Одеського національного університету імені І.І.Мечникова
Протокол № 1 від 24 жовтня 2013 р.

Рецензенти:

В. Ф. Сазонова – доктор хімічних наук, професор, зав. кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І.І.Мечникова;

В. О. Гельмбольдт – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, зав. кафедри фармацевтичної хімії та технології лікарських засобів Одеського національного медичного університету;

І. П. Цимбал – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічних та фармацевтичних технологій Одеського національного політехнічного університету.

Перлова О. В.

П26 Будова речовини : навчально-методичний посібник / О. В. Перлова. – Одеса : «Одеський національний університет імені І. І. Мечникова», 2014. – 92 с.

У навчально-методичному посібнику детально розглянуто найбільш важкі для засвоєння теми курсу «Будова речовини», які згідно з робочою програмою дисципліни виносяться на практичні заняття. Кожна розроблена тема містить теоретичний мінімум, питання для самоконтролю та тестові завдання, приклади розв'язання типових задач, задачі для аудиторної та самостійної роботи, серед них багатоваріантні задачі, а також завдання підвищеної складності.

Рекомендується для аудиторної, самостійної та індивідуальної роботи студентів хімічних та хіміко-технологічних факультетів університетів.

УДК 544.1(075.8)

ББК 24.5я73

©Перлова О.В., 2014

©Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2014

З М І С Т

Вступ.....	5
<u>Змістовий модуль 1. МОЛЕКУЛИ В ЕЛЕКТРИЧНИХ І МАГНІТНИХ ПОЛЯХ</u>	7
<u>Практичне заняття 1.</u> Поляризація, поляризованість, дипольний момент, рефракція полярних та неполярних молекул.....	7
Теоретичний мінімум.....	7
Питання для самоконтролю.....	8
Тестові завдання.....	9
Приклади розв'язання задач.....	14
Задачі для роботи в аудиторії.....	15
Задачі підвищеної складності.....	17
Завдання для самостійної роботи.....	18
Багатоваріантні задачі.....	19
<u>Практичне заняття 2.</u> Методи визначення дипольних моментів.....	23
Теоретичний мінімум.....	23
Питання для самоконтролю.....	24
Тестові завдання.....	25
Приклади розв'язання задач.....	27
Задачі для роботи в аудиторії.....	27
Задачі підвищеної складності.....	29
Завдання для самостійної роботи.....	29
Багатоваріантні задачі.....	30
<u>Практичне заняття 3.</u> Магнітні властивості молекул. Поведінка молекул в електромагнітному полі.....	34
Теоретичний мінімум.....	34
Питання для самоконтролю.....	35
Тестові завдання.....	37

Приклади розв'язання завдань.....	41
Завдання для роботи в аудиторії.....	42
Завдання підвищеної складності.....	43
Завдання для самостійної роботи.....	44
<u>Змістовий модуль 2. МОЛЕКУЛЯРНА СПЕКТРО-</u> <u>СКОПІЯ. МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ</u>	46
<u>Практичне заняття 4. Обертальні спектри двохатомних та</u> багатоатомних молекул.....	46
Теоретичний мінімум.....	46
Питання для самоконтролю.....	47
Тестові завдання.....	48
Приклади розв'язання задач.....	51
Задачі для роботи в аудиторії.....	55
Задачі підвищеної складності.....	56
Завдання для самостійної роботи.....	58
Багатоваріантні задачі.....	59
<u>Практичне заняття 5. Коливальні та коливально-обертальні</u> спектри двохатомних молекул.....	63
Теоретичний мінімум.....	63
Питання для самоконтролю.....	66
Тестові завдання.....	67
Приклади розв'язання задач.....	76
Задачі для роботи в аудиторії.....	80
Задачі підвищеної складності.....	81
Завдання для самостійної роботи.....	82
Багатоваріантні задачі.....	84
Додаток.....	87
Відповіді.....	89
Список рекомендованої літератури.....	91

ВСТУП

Дисципліна «Будова речовини», що викладається для студентів денного та заочного відділень хімічного факультету, сприяє підготовці фахівців із широким діапазоном знань та вмінь, здатних працювати на рівні міжнародних стандартів в умовах сучасної динамічної зміни пріоритетів щодо замовлення фахівців. Цей курс дає уявлення студентам про сучасні фізико-хімічні методи вивчення будови речовини і про шляхи використання експериментальних та теоретичних відомостей про будову речовини для вирішення хімічних проблем, які мають наукове й економічне значення.

Програма дисципліни «Будова речовини» передбачає вивчення як теоретичних, так і практичних питань, пов'язаних з проблемами зв'язку основних фізико-хімічних властивостей молекул з їх будовою. Навчальним планом та робочою програмою дисципліни передбачається проведення практичних занять, призначених для більш глибокого пізнання курсу, оволодіння студентами навичками сучасних розрахункових методів дослідження будови молекул. Такі заняття є необхідною складовою професійної підготовки студентів хімічних та хіміко-технологічних факультетів, оскільки сприяють надбанню студентами досвіду розв'язання практичних задач.

Кожне з запропонованих практичних занять містить необхідний теоретичний мінімум, питання для самоконтролю студентів, різноманітні тестові завдання, приклади розв'язання задач, які допомагають студентам краще підготуватися до практичного заняття або працювати самостійно, задачі для роботи в аудиторії та самостійної

роботи, серед них завдання підвищеної складності та багатоваріантні задачі. Такий підхід дозволяє індивідуально підходити до кожного студента, враховуючи його особистий рівень підготовки. Так, за допомогою наведених багатоваріантних задач кожний студент отримуватиме індивідуальне домашнє завдання, а задачі підвищеної складності допоможуть найкращим студентам підвищити рівень здобутих знань та вмінь.

Завдання складені таким чином, що для їх розв'язання передбачається використання довідникових даних, частину яких наведено в Додатку. Більшість величин в навчально-методичному посібнику наведено в Міжнародній системі одиниць (СІ), але в деяких випадках використано позасистемні одиниці, які зустрічаються в навчальній, довідниковій та науковій літературі.

Змістовий модуль 1

МОЛЕКУЛИ В ЕЛЕКТРИЧНИХ І МАГНІТНИХ ПОЛЯХ

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 1

ПОЛЯРИЗАЦІЯ, ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ, ДИПОЛЬНИЙ МОМЕНТ, РЕФРАКЦІЯ ПОЛЯРНИХ ТА НЕПОЛЯРНИХ МОЛЕКУЛ

ТЕОРЕТИЧНИЙ МІНІМУМ

Молярна поляризація речовини P_M описується рівняннями

$$P_M = P_{деф} + P_{ор} = P_{ел} + P_{ат} + P_{ор}, \quad (1.1)$$

де $P_{деф} = P_{ел} + P_{ат}$ – деформаційна поляризація; $P_{ел}$ – електронна поляризація; $P_{ат}$ – атомна поляризація; $P_{ор}$ – орієнтаційна поляризація;

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (1.2)$$

де ε – діелектрична проникність; M – молярна маса; ρ – густина речовини; α – поляризованість; N_A – число Авогадро,

$$\alpha = \alpha_{деф} + \alpha_{ор} = \alpha_{ат} + \alpha_{ел} + \alpha_{ор} \quad (1.3)$$

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (1.4)$$

де μ – електричний момент диполя; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Молярна рефракція R_M відповідає електронній поляризації речовини

$$P_{el} = R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{el} \quad (1.5)$$

де n – показник заломлення речовини.

Питома рефракція r дорівнює

$$r = \frac{R_M}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (1.6)$$

Питома рефракція розчину $r_{1,2}$ залежить від питомої рефракції розчинника r_1 і розчиненої речовини r_2 , а також від масової частки розчиненої речовини ω :

$$r_{1,2} = r_1(1 - \omega) + r_2\omega \quad (1.7)$$

Молярна рефракція володіє властивістю адитивності:

$$R_M = \sum_i n_i R_{i,am} + \sum_j n_j R_{j,zv} + \sum_k n_k R_{k,c} \quad (1.8)$$

де $R_{i,am}$ – рефракція атомів i -го виду; n_i – кількість атомів i -го виду;

$R_{j,zv}$ – рефракція кратних зв'язків; n_j – кількість кратних зв'язків;

$R_{k,c}$ – рефракція циклів (неароматичних); n_k – кількість циклів.

Значення рефракцій атомів, кратних зв'язків та циклів наведено в Додатку (табл. 1).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Сформулюйте та обґрунтуйте умови використання рівнянь Клаузіуса-Моссотті та Дебая-Ланжевена. Які макроскопічні та мікроскопічні характеристики речовини вони об'єднують?

2. Наслідком яких причин може бути відсутність у молекули власного дипольного моменту?

3. Порівняйте поведінку полярних та неполярних молекул в електростатичному полі.

4. Дайте визначення електричного диполя. Наведіть усі відомі одиниці вимірювання дипольного моменту та зв'язок між ними.

5. Яку поляризованість називають електронною поляризованістю? Як змінюється величина електронної поляризованості зі зростанням головного та орбітального квантових чисел?

6. Опишіть поведінку молекул у змінному електричному полі. Яка величина характеризує ступінь поляризованості молекул в електромагнітному полі видимого світла?

7. Чи залежить орієнтаційна поляризованість від температури? Чому? Наведіть графічну залежність молярної поляризації від температури для полярних і неполярних молекул.

8. Наведіть загальний вираз для поляризованості молекул. Порівняйте види поляризованості. В якій області спектра можна визначити кожний з них?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Оберіть одну правильну відповідь

1. Чому дорівнює дипольний момент?

а) $\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}$;

в) $\vec{\mu} = q + \vec{l}$;

б) $\vec{\mu} = \frac{q}{\vec{l}}$;

г) $\vec{\mu} = \frac{\vec{l}}{q}$

2. Які молекули називаються полярними?

а) молекули, що мають власний дипольний момент, який не дорівнює 0, і володіють властивостями електричного диполя;

б) молекули, які не мають власного дипольного моменту, але володіють властивостями електричного диполя;

в) молекули, які мають власний дипольний момент, який дорівнює 0 і не володіють властивостями електричного диполя;

г) молекули, які не мають власного дипольного моменту і не володіють властивостями електричного диполя.

3. Яка з наведених молекул є полярною?

а) бензен;

в) метан;

б) амоніак;

г) Карбон (IV) оксид.

4. Наведіть приклад неполярної молекули:

а) тетрахлорметан;

в) вода;

б) гліцерин;

г) нітратна кислота.

5. Чим визначаються зміни, які мають місце у молекулах під дією зовнішнього електричного поля?

а) рефракцією молекул та характером поля;

б) полярністю молекул та характером поля;

в) густиною молекул та деформацією поля;

г) орієнтацією молекул та силою струму.

6. Яким рівнянням описується молярна поляризація?

а) $P_m = P_{op} + P_{яд}$;

в) $P_m = P_{деф} + P_{op}$;

б) $P_m = P_{деф} + P_{ел}$;

г) $P_m = P_{яд} + P_{ел}$.

7. Як залежить величина індукційованого дипольного моменту від напруженості зовнішнього поля?

а) $\vec{\mu}_{ин} = \frac{\alpha}{\vec{E}}$;

в) $\vec{\mu}_{ин} = \frac{\vec{E}}{\alpha}$;

$$\text{б) } \vec{\mu}_{\text{ін}} = \alpha + \vec{E};$$

$$\text{г) } \vec{\mu}_{\text{ін}} = \alpha \cdot \vec{E}$$

8. Від чого залежить величина поляризованості молекули?

- а) взаємодії всіх молекул у речовині;
- б) взаємодії атомів у молекулі;
- в) мобільності зарядів у молекулі;
- г) взаємодії окремих груп атомів.

9. Як називається сумарне поле, під впливом якого знаходиться кожна молекула діелектрика?

- а) симетричним;
- б) діелектричним;
- в) зовнішнім;
- г) локальним.

10. Який вигляд має рівняння Клаузіуса-Моссотті для молярної поляризації у СІ?

$$\text{а) } P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot N_a \cdot \alpha$$

$$\text{в) } P_m = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot \frac{N_a}{\alpha};$$

$$\text{б) } P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = 3\varepsilon_0 \cdot \frac{1}{N_a} \cdot \frac{1}{\alpha};$$

$$\text{г) } P_m = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} + N_a + \alpha.$$

11. Для яких речовин строго використовується рівняння Клаузіуса-Моссотті?

- а) полярних рідин та неполярних газів при високих тисках;
- б) тільки для неполярних газів при низьких тисках;
- в) неполярних газів, неполярних рідин, полярних газів при низьких тисках;
- г) полярних газів при високих тисках, для полярних величин.

12. Яка умова досягнення повної поляризації (поляризації насичення)?

- а) при непаралельності диполів;

- б) при повній паралельності всіх диполів;
- в) при рівності диполів;
- г) при умові, що сума диполів дорівнює нулю.

13. Від якого параметру залежить молярна поляризація полярних речовин?

- а) тиску;
- б) концентрації;
- в) температури;
- г) об'єму.

14. Яке рівняння вірно передає залежність орієнтаційної поляризованості від температури?

- а) $\alpha_{op} = \mu^2 \cdot 3kT$;
- б) $\alpha_{op} = \frac{\mu^2}{3kT}$;
- в) $\alpha_{op} = \mu^2 + 3kT$;
- г) $\alpha_{op} = \frac{\mu^2}{\sqrt{3kT}}$

15. Який вигляд має рівняння Дебая-Ланжевена у системі СГСЕ?

- а) $P_m = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} \cdot \frac{M}{\rho} = \sqrt{\frac{4}{3} \pi N_a \left(\alpha_{def} + \frac{\mu^2}{3kT} \right)}$;
- б) $P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{\mu^2}{3kT}$;
- в) $P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4/3 \pi N_a}{\left(\alpha_{def} + \frac{\mu^2}{3kT} \right)}$;
- г) $P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_a \left(\alpha_{def} + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$.

16. Для яких речовин використовується рівняння Дебая-Ланжевена?

а) для полярних газів при низьких тисках і для полярних речовин у неполярних розчинниках;

б) для полярних газів при високих тисках і для неполярних речовин у неполярних розчинниках;

в) для неполярних газів при високих тисках і для полярних речовин у неполярних розчинниках;

г) для неполярних газів при високих тисках і для неполярних речовин у неполярних розчинниках.

17. Який вигляд має формула Лорентс-Лоренца для молярної рефракції?

$$\text{а) } R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot \frac{N_a}{\alpha_{\text{деф}}};$$

$$\text{б) } R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot N_a \cdot \alpha_{\text{ел}};$$

$$\text{в) } R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = 3\varepsilon_0 \sqrt{N_a + \alpha_{\text{оп}}};$$

$$\text{г) } R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot N_a \cdot \alpha_{\text{яд}}$$

18. Яке з рівнянь описує властивість адитивності молярної рефракції?

$$\text{а) } R_M = \sum l_i R_i(am) - \sum k_i R_i(зв) - \sum m_i R_i(\psi);$$

$$\text{б) } R_M = \sum l_i R_i(am) - \sum k_i R_i(зв) + \sum m_i R_i(\psi);$$

$$\text{в) } R_M = \sum l_i R_i(am) + \sum k_i R_i(зв) + \sum m_i R_i(\psi);$$

$$\text{г) } R_M = \sqrt{\sum l_i R_i(am) + \sum k_i R_i(зв) + \sum m_i R_i(\psi)}.$$

19. За якою формулою розраховується питома рефракція?

$$\text{а) } r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \rho;$$

$$\text{в) } r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \cdot \frac{l}{\rho};$$

$$\text{б) } r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{l}{\rho};$$

$$\text{г) } r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \cdot \rho$$

Встановіть відповідність

20. Встановіть відповідність між назвою рівняння та його математичним записом:

1. Формула Лоренц-Лорентса для молярної рефракції

$$\text{А. } R_M = P_{ел} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{l}{3\varepsilon_0} \cdot N_a \cdot \alpha_{ел}$$

2. Правило адитивності для молярної рефракції

$$\text{Б. } r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{l}{\rho}$$

3. Формула для питомої рефракції речовини

$$\text{В. } r_{p-ну} = r_{розч.реч} \cdot \omega + r_{роз-ка} (1 - \omega)$$

4. Рівняння для питомої рефракції розчину

$$\text{Г. } R_M = \sum l_i R_i(am) + \sum k_i R_i(ze) + \sum m_i R_i(uz)$$

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1

Визначити поляризацію молекул нітробензолу при 293К, якщо діелектрична проникність нітробензолу 35,97, а його густина $1,2033 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язання

Молярну поляризацію розраховуємо за рівнянням (1.2):

$$R_M = \frac{35,97-1}{35,97+2} \cdot \frac{123 \cdot 10^{-3}}{1,2033 \cdot 10^3} = 94,43 \cdot 10^{-6}$$

Відповідь: $94,143 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Задача 2

Визначити молярну рефракцію нітробензолу при 298 К, якщо його показник заломлення дорівнює 1,5522, а густина $1,2082 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язання

Молярну рефракцію розраховуємо за рівнянням (1.12):

$$R_M = \frac{1,5522^2 - 1}{1,5522^2 + 2} \cdot \frac{123 \cdot 10^{-3}}{1,2082 \cdot 10^3} = 32,802 \cdot 10^{-6}$$

Відповідь: $32,802 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

ЗАДАЧІ ДЛЯ РОБОТИ В АУДИТОРІЇ

1. Оцінити ефективні заряди атомів у молекулах HF , KF , CsF , якщо відомо, що дипольні моменти цих молекул складають відповідно 1,91 Д, 7,33 Д та 7,88 Д, а між'ядерні відстані – 0,92 Å, 2,20 Å та 2,34 Å.

2. Дипольний момент NF_3 дорівнює 0,24 Д, NH_3 – 1,46 Д. Пояснити різницю.

3. Обчислити дипольний момент зв'язку $\text{O} - \text{H}$, якщо дипольний момент молекули H_2O дорівнює 1,84 Д, а валентний кут 104° .

4. Знайти поляризованість іонів Na^+ та Cl^- , виходячи з наступних даних:

$$R_{\text{KCl}} = 11,23 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$R_{\text{KF}} = 4,73 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$R_{\text{NaF}} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$R_{\text{F}^-} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

5. Розрахувати радіуси молекул CO_2 та Cl_2 , якщо:

для CO_2 $\varepsilon = 1,000985$; $\rho = 1,9796$ г/л

для Cl_2 $\varepsilon = 1,000786$; $\rho = 3,214$ г/л.

6. Дипольний момент молекули HBr дорівнює 0,78 Д, а її діелектрична проникність при 273 К та $1,013 \cdot 10^5$ Па дорівнює 1,00313. Розрахувати усі види поляризованості.

7. Показник заломлення алілового спирту C_3H_6O дорівнює 1,4125, а густина $850,8$ кг/м³ при 20°C. Розрахувати молярну рефракцію та порівняти її з обчисленою за правилом адитивності.

8. Речовина $CHCl_2F$ має густина 1426 кг/м³ та показник заломлення 1,372. Розрахувати електронну поляризованість молекули.

9. Густина нітробензолу при 20°C дорівнює $1203,3$ кг/м³, а показник заломлення – 1,5524. Визначити молярну рефракцію $C_6H_5NO_2$ та, користуючись правилом адитивності, розрахувати рефракцію групи NO_2 .

10. Встановити структуру сполуки з емпіричною формулою $C_5H_8O_2$, якщо при 298 К його показник заломлення дорівнює 1,4045, а густина 928 кг/м³.

11. Показник заломлення водного розчину етанолу 1,3580, густина $935,2$ кг/м³. Розрахуйте масову частку етанолу в розчині, якщо показники заломлення та густини етанолу і води відповідно дорівнюють:

	n	ρ , кг/м ³
етанол	1,3611	789,3
вода	1,333	998,2.

ЗАДАЧІ ПІДВИЩЕНОЇ СКЛАДНОСТІ

12. Показати, що якщо усі можливі орієнтації молекули відносно вектора електричного диполя рівномірні, то середній наведений дипольний момент молекули $\bar{\mu}$ пов'язаний з напруженістю поля рівнянням

$$\bar{\mu} = \alpha \cdot \bar{E},$$

де α – середня поляризованість молекули

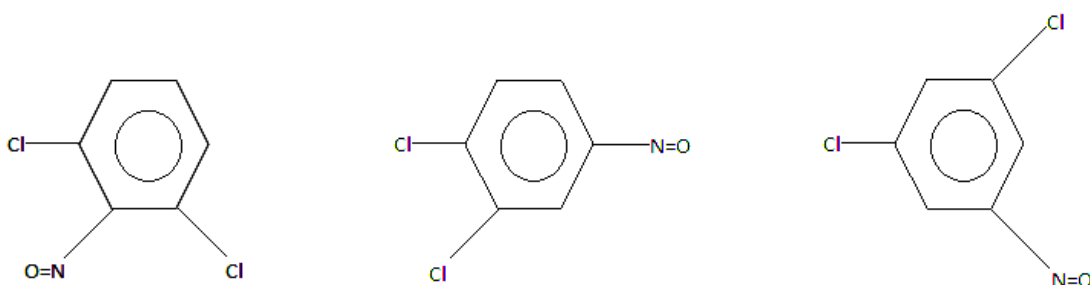
$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}).$$

13. Дипольний момент зв'язку C-Cl дорівнює 1,97 Д. Знайти дипольні моменти цис- та транс-дихлоретену.

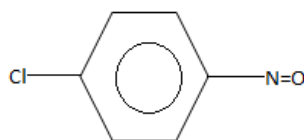
14. Дипольні моменти PCl_3 , $AsCl_3$ та $SbCl_3$ дорівнюють відповідно 0,78; 1,59 та 3,9 Д, кути Cl-E-Cl дорівнюють 100° . Розрахувати момент зв'язку для наведених сполук та пояснити одержані значення.

15. Дипольний момент дихлоретану при звичайній температурі дорівнює 1,1 Д. При підвищенні температури він зростає та вище 270°C досягає 1,54 Д. Пояснити цей ефект.

16. У якій послідовності зростають дипольні молекул



Обґрунтуйте, де слід розташувати молекулу



17. Розрахувати дипольний момент молекули H_2S , якщо $\mu_{S-H} = 0,67$ Д, а валентний кут $92^\circ 20'$.

18. Елементарний аналіз органічної сполуки показав, що до її складу входять: Карбон – 54,5%, Оксиген – 36,4%, Гідроген – 9,1% (за масою). Показник заломлення та густина при 20°C відповідно дорівнюють 1,398 та 955 кг/м^3 . Молярна маса речовини дорівнює $88 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Визначити структурну формулу речовини.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

19. Виходячи з симетрії рівноважних конфігурацій молекул $H_2C=CH_2$; $H_2C=C(CH_3)_2$; $H_2C=C=CH_2$; $H_2C=C=C(CH_3)_2$, визначити, які з цих молекул мають в рівноважній конфігурації дипольні моменти, що відрізняються від нуля. Вздовж яких осей можуть бути спрямовані ці моменти?

20. Розташувати у порядку зростання поляризованості атоми та молекули:

а) Ar , Xe , He , Kr , Ne ;

б) HCl , HI , H_2 , HBr ;

в) NH_3 ; Ne , HF , H_2O ;

21. Пояснити походження дипольних моментів в молекулах H_2O , $NaCl$, HCN , N_2O .

22. Визначити валентний кут у молекулі метилового спирту, якщо $\mu = 1,69$ Д, $\mu_{O-CH_3} = 1,2$ Д, $\mu_{O-H} = 1,51$ Д.

23. Діелектрична проникність ксенону за нормальних умов дорівнює 1,001406. Чому дорівнює поляризованість атома ксенону?

24. Густина та показник заломлення піридину при 20°C відповідно дорівнюють 982,5 кг/м³ та 1,5100. Визначити рефракцію Нітрогену в піридині.

25. Показник заломлення водного розчину оцтової кислоти 1,3540, а густина 1038,3 кг/м³. Показник заломлення та густина оцтової кислоти дорівнюють відповідно 1,3718 та 1049,1 кг/м³; води: 1,333 та 998,2 кг/м³. Розрахуйте масову частку оцтової кислоти в розчині.

БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАДАЧІ

1. Розрахувати поляризацію та поляризованість речовини А за температури Т.

Варіант	Речовина А	ϵ	ρ , кг/м ³	μ , Д	Т, К
1	H ₂ O	80,08	998,2	1,84	293
2	CHCl ₃	4,81	1489,0	1,18	293
3	CCl ₄	2,24	1594,0	0	293
4	C ₂ H ₅ OH	25,00	789,3	1,67	293
5	CH ₃ COCH ₃	21,40	790,5	2,71	293
6	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	4,38	713,5	1,22	293
7	C ₆ H ₆	2,29	879,0	0	293
8	C ₆ H ₅ Br	5,40	1494,8	1,53	293
9	C ₆ H ₅ Cl	5,65	1106,2	1,57	293
10	C ₆ H ₅ NO ₂	35,97	1203,3	3,93	293
11	CH ₂ CHCH ₂ OH	21,6	850,8	1,602	290

12	$C_6H_5NH_2$	6,89	1021,8	5,0	293
13	$C_6H_5CH_3OH$	13,1	1045,4	5,7	293
14	C_4H_9OH	17,8	808,6	5,54	293
15	$CH_2CHCH_2(OH)_3$	42,5	1259,4	0,93	293
16	C_2H_5COOH	3,33	992,0	5,84	293
17	$CH_3COOC_2H_5$	6,11	900,5	5,94	293
18	C_6H_5OH	9,78	1057,0	4,84	313

2. Розрахувати молярну рефракцію, електронну поляризованість та радіус речовини А. Порівняти отримані дані з розрахованими за правилом адитивності.

Варіант	Речовина А	n	ρ , кг/м ³
1	CH_2CHCH_2OH	1,4125	850,8
2	$C_6H_5NH_2$	1,5861	1021,8
3	CH_3COCH_3	1,3591	790,5
4	$C_6H_5CH_2OH$	1,5405	1045,4
5	C_6H_6	1,5011	879,0
6	C_6H_5Br	1,5601	1494,8
7	C_4H_9OH	1,3993	808,6
8	$CH_2OHCHONCH_2OH$	1,4744	1259,4
9	$C_2H_5OC_2H_5$	1,3526	713,5
10	CH_3OH	1,3288	791,5
11	$C_6H_5NO_2$	1,5524	1203,3
12	CH_3NO_2	1,3819	1138,2
13	CCl_4	1,4603	1594,0

14	CH ₃ COOH	1,3718	1049,1
15	CH ₃ COH	1,3311	783,0
16	C ₆ H ₁₂	1,4263	778,6
17	CH ₃ COOC ₂ H ₅	1,3726	900,5
18	CFCl ₃	1,5246	1487,0
19	CS ₂	1,6277	1263,2
20	HCOOH	1,3714	1219,6

3. При 293 К густина ω (%) розчину речовини А в розчиннику В дорівнює ρ , показник заломлення n . Розрахувати молярну рефракцію речовини А, якщо при 293 К густина розчинника дорівнює ρ_0 , а його показник заломлення n_0 .

Варіант	ω , %	Речовина А	Розчинник В	ρ , кг/м ³	n
1	20	HCl	CH ₃ OH	915	1,374
2	31	HCl	H ₂ O	1157	1,407
3	30	H ₂ SO ₄	H ₂ O	1220	1,370
4	40	HClO ₃	H ₂ O	1293	1,367
5	17	LiBr	H ₂ O	1129	1,362
6	35	LiCl	H ₂ O	1174	1,414
7	24,5	NaCl	H ₂ O	1187	1,377
8	12,5	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	1116	1,352
9	9	K ₂ SO ₄	H ₂ O	1075	1,345
10	50	SnCl ₄	C ₂ H ₃ OOC ₂ H ₅	1487	1,476
11	44	CO(NH ₂) ₂	H ₂ O	1121	1,400
12	90	C ₂ H ₄ Br ₂	C ₃ H ₇ OH	1866	1,503

13	22	CCl ₃ COOLi	H ₂ O	1128	1,365
14	29	CH ₃ COOH	H ₂ O	1038	1,353
15	50	CH ₃ COOH	C ₆ H ₆	947	1,434
16	50	CH ₃ COCH ₃	C ₆ H ₆	839	1,428
17	45	CCl ₃ COOH	H ₂ O	1255	1,395
18	42	CCl ₃ COONa	H ₂ O	1295	1,397
19	52	SCNC ₃ H ₅	C ₅ H ₁₀ NH	1075	1,580
20	25	SCNC ₃ H ₅	<i>o</i> - C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	968	1,551
21	40	C ₅ H ₁₀ NH	SCNC ₃ H ₅	1085	1,582
22	37	C ₆ H ₅ SO ₃ H	H ₂ O	1135	1,406
23	66	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₂ H ₅ OH	959	1,516
24	3,6	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ CH ₃	856	1,493
25	44	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	H ₂ O	1191	1,406

Показник заломлення (n_o) та густина (ρ_o) розчинника В

Розчинник В	n_o	ρ_o , кг/м ³
H ₂ O	1,333	1000
CH ₃ OH	1,329	805
C ₂ H ₅ OH	1,364	808
C ₂ H ₃ COOC ₂ H ₅	1,375	903
C ₃ H ₇ OH	1,386	807
SCNC ₃ H ₅	1,530	1019
C ₅ H ₁₀ NH	1,461	863
C ₆ H ₆	1,504	885
C ₆ H ₅ CH ₃	1,497	867
<i>o</i> - C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	1,505	881

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 2

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ДИПОЛЬНИХ МОМЕНТІВ

ТЕОРЕТИЧНИЙ МІНІМУМ

Для визначення дипольних моментів індивідуальних речовин в газовій фазі використовують 1 метод Дебая, який базується на застосуванні рівняння Дебая-Ланжевена.

В першому різновиді цього методу треба знайти залежність молярної поляризації від температури.

Враховуючи рівняння (1.3) і (1.4), рівняння (1.2) можна представити у вигляді:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{am} + \alpha_{el}) + \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi N_A \cdot \mu^2}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.1)$$

або

$$P_M = a + \frac{b}{T}, \quad (2.2)$$

де

$$a = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{am} + \alpha_{el}), \quad (2.3)$$

$$b = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{k}, \quad (2.4)$$

З рівняння (2.4) отримуємо

$$\mu = \sqrt{\frac{9kb}{4\pi N_A}}, \quad (2.5)$$

В одиницях СІ електричний момент диполя виражається рівнянням

$$\mu = 4,274 \cdot 10^{-29} \sqrt{b}, \quad (2.6)$$

де b – коефіцієнт, який виражається в $\text{м}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$.

В системі СГСЕ електричний момент диполя виражається рівнянням

$$\mu = 0,01283\sqrt{b} \cdot 10^{-18}, \quad (2.7)$$

В другому різновиді 1 методу Дебая використовують значення молярної поляризації та молярної рефракції речовини при певній температурі.

Враховуючи рівняння (1.5) і нехтуючи атомною поляризацією, рівняння (2.1) можна записати у вигляді

$$P_M = R_M + \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi N_A}{kT} \cdot \mu^2 \quad (2.8)$$

Звідси електричний момент диполя молекули дорівнюватиме

• в СІ
$$\mu = 4,274 \cdot 10^{-29} \sqrt{(P_M - R_M)T} \quad (2.9)$$

• в СГСЕ
$$\mu = 0,01283 \sqrt{(P_M - R_M)T} \cdot 10^{-18} \quad (2.10)$$

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. На використанні якого рівняння базуються методи визначення дипольних моментів?

2. Дипольні моменти яких речовин можна визначити за 1 методом Дебая? Відповідь обґрунтуйте.

3. Які умови використання 2 методу Дебая визначення дипольних моментів?

4. Які експериментальні дані слід використовувати для визначення дипольного моменту речовини 1 методом Дебая (1 різновид)?

5. Які експериментальні дані слід використовувати для визначення дипольного моменту речовини 1 методом Дебая (2 різновид)?

6. Наведіть графік залежності молярної поляризації від температури для полярних речовин. З якою метою використовується цей графік при визначенні дипольних моментів речовин?

7. Які теоретичні дані можна використовувати для знаходження дипольних моментів речовин за 1 методом Дебая (2 різновид)?

8. Як визначити молярну поляризацію розчиненої речовини при нескінченному розведенні?

9. Наведіть алгоритм розрахунку дипольного моменту речовини за 2 методом Дебая.

10. У чому полягає векторно-адитивна схема розрахунку дипольних моментів?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Оберіть одну правильну відповідь

1. Яку назву має перший метод Дебая?

- а) визначення дипольного моменту в рідкій фазі;
- б) визначення дипольного моменту в газовій фазі;
- в) визначення дипольного моменту в твердій фазі;
- г) визначення дипольного моменту в розведених розчинах.

2. Які характеристики треба виміряти для знаходження власного дипольного моменту першим методом Дебая (1 різновид)?

- а) діелектричну проникність, показник заломлення та густину досліджуваної речовини при певній температурі;
- б) об'єм та густину досліджуваної речовини при декількох температурах;

в) діелектричну проникність та густину досліджуваної речовини при декількох температурах;

г) діелектричну проникність та концентрацію досліджуваної речовини при певній температурі.

3. Для знаходження власного дипольного моменту яких речовин може бути використаний перший метод Дебая (2 різновид)?

а) для неполярних рідин; в) для полярних газів;

б) для полярних поверхонь; г) для полярних твердих тіл.

4. Яку назву має другий метод Дебая?

а) визначення дипольного моменту речовини, яка знаходиться в розведених розчинах (неполярний розчинник);

б) визначення дипольного моменту речовини, яка знаходиться в розведених розчинах (будь-який розчинник);

в) визначення дипольного моменту в газовій фазі;

г) визначення дипольного моменту речовини, яка знаходиться в розчинах будь-якої концентрації (неполярний розчинник).

5. Які характеристики треба виміряти для знаходження власного дипольного моменту першим методом Дебая (2 різновид)?

а) діелектричну проникність та концентрацію досліджуваної речовини при певній температурі;

б) об'єм та густину досліджуваної речовини при декількох температурах;

в) діелектричну проникність та густину досліджуваної речовини при декількох температурах;

г) діелектричну проникність, показник заломлення та густину досліджуваної речовини при певній температурі.

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1

Визначити електричний момент диполя молекули нітробензолу, якщо поляризація нітробензолу при нескінченному розведенні дорівнює $354,435 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, молярна рефракція $32,802 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

Розв'язання

Електричний момент диполя розраховуємо за рівнянням (1.17) і (1.18):

в СІ:

$$\mu = 4,274 \cdot 10^{-29} \sqrt{(354,435 \cdot 10^{-6} - 32,802 \cdot 10^{-6}) \cdot 298} = 132,1 \cdot 10^{-31} \text{ Кл} \cdot \text{м};$$

в СГСЕ:

$$\mu = 0,012813 \sqrt{(354,435 \cdot 10^{-6} - 32,802 \cdot 10^{-6}) \cdot 298 \cdot 10^{-18}} = 3,96 \cdot 10^{-18}$$

од.СГСЕ = 3,96 Д.

Відповідь: 3,96 Д.

ЗАДАЧІ ДЛЯ РОБОТИ В АУДИТОРІЇ

1. Розрахувати дипольний момент C_6H_5F , якщо відомі значення молярної поляризації при різних температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	343,6	371,4	414,0	453,2	507,0
$P \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$	69,9	66,8	62,5	59,3	55,8

Визначити деформаційну поляризованість та ефективний радіус молекули.

2. Розрахувати дипольний момент, деформаційну поляризованість та радіус молекули ацетофенону $C_6H_5COCH_3$, використовуючи дані про молярну поляризацію при різних температурах:

$t, ^\circ C$	0	20	30	40	50
$P \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$	224,6	218,1	212,5	206,5	201,3

3. Густина $SiHBr_3$ складає 2690 кг/м^3 при $25^\circ C$, показник заломлення дорівнює 1,578, а діелектрична проникність дорівнює 3,57. Розрахувати дипольний момент.

4. Розрахувати дипольний момент молекули діетилового ефіру з даних залежності густини та діелектричної проникності розчинів ефіру в бензолі від концентрації ($T=298 \text{ K}$).

$\chi_{\text{бензолу}}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	ϵ
0,45	746	3,691
0,50	788	3,183
0,75	830	2,713
1,00	874	2,270

5. За значенням діелектричної провідності розчинів нітробензолу в бензолі та густини розчинів при декількох концентраціях при 298 K визначити поляризацію нітробензолу при нескінченному розведенні та дипольний момент молекули нітробензолу:

$\chi_{C_6H_5NO_2}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	ϵ
0	874	2,27
0,0312	885	2,98
0,0704	901	3,86
0,1028	914	4,64.

ЗАДАЧІ ПІДВИЩЕНОЇ СКЛАДНОСТІ

6. Діелектрична проникність газоподібного SO_2 дорівнює 1,00993 при 273 К та 1,00569 при 373 К ($P=1,013 \cdot 10^5$ Па). Визначити дипольний момент, усі види поляризації та поляризованості.

7. Визначити дипольний момент NF_3 на підставі наступних експериментальних значень діелектричної проникності:

$t, ^\circ C$	-80	25	95
$(\varepsilon-1) \cdot 10^6$	1357	1268	1246.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

8. Залежність молярної поляризації NH_3 від температури характеризується наступними даними:

$t, ^\circ C$	19,1	35,9	113,9	139,9
$P \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$	57,57	55,01	44,99	42,51

Розрахувати дипольний момент молекули аміаку та складову поляризації, зумовлену заміщенням ядер.

9. Повна поляризація ацетону в пароподібному стані складає:

при $0^\circ C$ $183,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$;

при $30^\circ C$ $167,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Розрахувати дипольний момент та рефракцію. Одержане значення рефракції порівняти з розрахованим за показником заломлення світла (1,3591) та густиною ацетону в рідкому стані при $20^\circ C$ ($790,5 \text{ кг/м}^3$).

10. На підставі значень діелектричної проникності розчинів аніліну в діоксані та густини розчинів при 298 К визначити поляри-

зацію аніліну при нескінченному розведенні та дипольний момент молекули аніліну:

$\chi_{C_6H_5NH_2}$	ρ , кг/м ³	ε
0	1028,0	2,6037
0,00977	1027,9	2,2508
0,03567	1027,6	2,3744

БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАДАЧІ

1. Розрахувати дипольний момент молекули речовини А на підставі даних про діелектричну проникність та густину цієї речовини при декількох температурах.

Варіант	Речовина А	Т, К	ε	ρ , кг/м ³
1	H ₂ O	273	87,83	999,9
		283	83,86	999,7
		293	80,08	998,2
		303	76,47	995,6
		313	73,02	992,2
		323	67,73	988,0
2	CHCl ₃	273	5,19	1526,4
		283	5,00	1507,7
		293	4,81	1489,0
		303	4,64	1470,6
		313	4,47	1450,9
		323	4,31	1433,4
3	C ₂ H ₅ OH	273	27,88	806,2

		283	26,41	797,9
		293	25,00	789,3
		303	23,52	781,0
		313	22,16	772,2
		323	20,87	763,2
4	CH ₃ COCH ₃	273	23,3	812,5
		283	22,5	801,4
		293	21,4	790,5
		303	20,5	779,3
		313	19,5	768,2
		323	18,7	756,0
5	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	273	4,80	736,2
		283	4,58	724,8
		293	4,38	713,5
		303	4,15	701,9
6	C ₆ H ₅ Br	273	5,70	1521,8
		283	5,50	1508,3
		293	5,40	1494,8
		303	5,30	1481,5
		313	5,10	1468,2
		323	5,00	1454,6
7	CS ₂	273	2,695	1292,7
		283	2,668	1277,8
		293	2,641	1263,2
		303	2,614	1248,2

8	$C_6H_5CH_3$	273	2,439	885,5
		283	2,415	873,2
		293	2,391	867,0
		303	2,367	848,0
		313	2,343	848,3
9	C_6H_5Cl	273	6,09	1127,9
		293	5,65	1106,2
		313	5,37	1084,0
		323	5,23	1063,3

2. Розрахувати дипольний момент молекули речовини А за даними про поляризацію при нескінченному розведенні та молярну рефракцію при температурі 293 К.

Варіант	Речовина А	ϵ	n	ρ , кг/м ³
1	H_2O	80,08	1,333	998,2
2	$CHCl_3$	4,81	1,4456	1489,0
3	C_2H_5OH	25,00	1,3611	789,3
4	CH_3COCH_3	21,40	1,3591	790,5
5	$C_2H_5OC_2H_5$	4,38	1,3526	713,5
6	C_6H_5Br	5,40	1,5601	1494,8
7	C_6H_5Cl	5,65	1,5248	1106,2
8	$C_6H_5NO_2$	35,97	1,5524	1203,3
9	CH_2CHCH_2OH	21,6	1,4125	850,8
10	$C_6H_5NH_2$	6,89	1,5861	1021,8
11	$C_6H_5CH_2OH$	13,1	1,5405	1045,4

12	C ₄ H ₉ OH	17,8	1,3993	808,6
13	CH ₃ OH	33,62	1,3288	791,5
14	CH ₃ NO ₂	35,8	1,3819	1138,2
15	CH ₃ COOH	6,14	1,3718	1049,1
16	C ₂ H ₈ N ₂	14,2	1,4568	897,7
17	CH ₃ COOC ₂ H ₅	6,11	1,3726	900,5
18	CS ₂	2,641	1,6277	1263,2
19	HCOOH	57,0	1,3714	1219,6
20	(C ₄ H ₉) ₃ PO ₄	6,8	1,422	972,7

3. Розрахувати дипольний момент молекули газоподібної речовини А, використовуючи наступні дані:

Варіант	Речовина А	$\alpha \cdot 10^{30}$, м ³	ϵ	$T_{\text{кип.}}$, °С
1	HBr	3,492	1,003	-66,38
2	HCl	2,561	1,005	-85,08
3	HI	5,199	1,002	-35,36
4	H ₂ O	1,444	1,013	100
5	H ₂ S	3,642	1,004	-60,28
6	NH ₃	1,695	1,007	-33,34
7	N ₂ O	2,921	1,001	-88,70
8	SO ₂	3,774	1,0093	-10,01
9	CO	1,926	1,0007	-191,37

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 3
МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОЛЕКУЛ.
ПОВЕДІНКА МОЛЕКУЛ В ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ
ПОЛІ

ТЕОРЕТИЧНИЙ МІНІМУМ

Магнетохімія вивчає взаємозв'язок електронного, молекулярного та кристалічного стану речовини з її магнітними властивостями. Для характеристики речовини в магнітному полі використовують величини намагніченості речовини (M), питомої намагніченості (σ), питомої магнітної сприйнятливості (χ), власного (μ) та індукційованого магнітного моменту (μ_{ind}).

Поведінка речовин в неоднорідному магнітному полі залежить від будови речовини, а саме від наявності чи відсутності в складі молекул неспарених електронів.

Джерелом парамагнетизму є неспарені електрони, тому власний магнітний момент парамагнетиків не дорівнює нулю. Для його наближеного розрахунку (в магнетонах Бора) використовується рівняння

$$\mu = \sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}, \quad (3.1)$$

де S – повний спін атома чи йона, n – кількість неспарених електронів.

Класифікація речовин за їх магнітними властивостями наведена нижче.

	Тип речовини		
	Діамагнетик	Парамагнетик	Феромагнетик
Будова молекули	$\mu = 0$	$\mu \neq 0$	$\mu \neq 0$
Знак χ	+	-	-
Порядок χ	$10^{-6}-10^{-5}$	$10^{-5}-10^{-3}$	$\approx 10^5$
$\chi = f(T)$	Не залежить	Залежить	Залежить
$\chi = f(H)$	Не залежить	Не залежить	Залежить
Взаємодія з магнітним полем	Виштовхується	Помірно втягується	Дуже сильно втягується
Порівняння намагніченості речовини M з намагніченістю вакууму M_0	$M < M_0$	$M > M_0$	$M \gg M_0$
Приклади	H_2, N_2 , інертні гази	O_2, NO, NO_2 , перехідні елементи	Fe, Co, Ni , їх сплави

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Якими фізичними величинами можна характеризувати магнітні властивості речовин?
2. Дайте визначення намагніченості речовини. Як вона пов'язана з магнітним моментом молекули?
3. Як можна класифікувати речовини за їх магнітними властивостями? Наведіть приклади.

4. Охарактеризуйте поведінку речовин кожного класу в неоднорідному магнітному полі.
5. Поясніть, чому молекули діамагнетиків виштовхуються з неоднорідного магнітного поля.
6. Поясніть, чому молекули парамагнетиків помірно втягуються в неоднорідне магнітне поле.
7. Проаналізуйте залежність питомої магнітної сприйнятливості парамагнетиків від температури.
8. Які сучасні фізико-хімічні методи досліджень базуються на вивченні магнітних властивостей речовин?
9. Як змінюються магнітні властивості речовин під час перебігу хімічних реакцій?
10. Порівняйте магнітні властивості ядер та електронів.
11. Перелічіть фактори, від яких залежить намагніченість діамагнетиків.
12. Охарактеризуйте анізотропію магнітної сприйнятливості.
13. Наведіть умову ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Хімічний зсув, його інтерпретація.
14. Проаналізуйте умову електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).
15. Який фізичний зміст має температура Кюрі?
16. Які речовини зветься антиферромагнетиками? Як вони взаємодіють з магнітним полем? Які особливості будови їх молекул? Наведіть приклади.
17. Які речовини зветься ідеальними діамагнетиками? Як вони взаємодіють з магнітним полем? Які особливості будови їх молекул?

кул? Чому дорівнює їх питома магнітна сприйнятливість? Наведіть приклади.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Оберіть одну правильну відповідь

1. Чому дорівнює сила, яка діє на молекулу в неоднорідному магнітному полі?

а) $\vec{F} = \vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{H}}{dx}$;

в) $\vec{F} = x \cdot \frac{d\vec{H}}{d\vec{\mu}}$;

б) $\vec{F} = \vec{\mu} \cdot d\vec{H}$;

г) $\vec{F} = \frac{d\vec{\mu}}{d\vec{H}}$.

2. Чому дорівнює питома намагніченість?

а) $\sigma = \vec{M} \cdot m$;

в) $\sigma = \sqrt{M \cdot \vec{m}}$;

б) $\sigma = \frac{\vec{M}}{m}$;

г) $\sigma = M \cdot \vec{m}^2$.

3. Від якого параметру залежить питома магнітна сприйнятливість діамагнітних речовин?

а) від температури;

в) від тиску;

б) від магнітної індукції;

г) від радіусу молекули.

4. Чому дорівнює індукційований магнітний момент, що виникає в молекулі діамагнетика при розміщенні її в магнітному полі?

а) $\mu = \frac{e^2 \cdot \vec{H}}{6m \cdot c^2} \sum r_i^2$;

в) $\mu^2 = \sqrt{\frac{e^2 \cdot \vec{H}}{\sigma \cdot \pi \cdot c^2}} \sum r_i^2$;

б) $\mu = \frac{6\pi \cdot c^2}{e^2 \cdot \vec{H}} \sum r_i^2$;

г) $\mu^2 = \sqrt{\frac{6\pi \cdot c^2}{e^2 \cdot \vec{H}}} \sum r_i^2$.

5. За якою формулою можна розрахувати магнітну сприйнятливість діамагнетиків?

а) $\chi = -\frac{6mc^2}{e^2} \sum r_i^2$;

в) $\chi = -\frac{e^2}{6\pi \cdot c^2} \cdot \sum r_i^2$;

б) $\chi = -\frac{N_A \cdot e^2}{6m \cdot c^2} \cdot \sum r_i^2$;

г) $\chi = \frac{e^2}{6mc^2}$.

6. Від якого параметру залежить величина питомої магнітної сприйнятливості парамагнетиків?

а) тиску;

в) температури;

б) розмірів молекул;

г) об'єму.

7. Чим визначається величина магнітного моменту діамагнетиків при заданій напруженості зовнішнього поля?

а) кількістю та формою електронних орбіталей; в) температурою;

б) кількістю нейтронів;

г) тиском.

8. Яким рівнянням описується залежність магнітної сприйнятливості ідеального парамагнетика від температури?

а) $\chi = c \cdot T$;

в) $\chi = c + T$;

б) $\chi = \frac{c}{T}$;

г) $\chi = \frac{T}{c}$

9. Як взаємодіють парамагнетики з магнітним полем?

а) помірно втягуються;

в) виштовхуються;

б) дуже сильно втягуються;

г) не взаємодіють.

10. Який фізичний зміст має стала Вейса?

а) асимптотична температура, нижче якої парамагнетики поведуть себе як діамагнетики;

б) асимптотична температура, нижче якої діамагнетики поведуть себе як парамагнетики;

в) асимптотична температура, нижче якої парамагнетики поведуть себе як феромагнетики;

г) асимптотична температура, нижче якої діамагнетики поведуть себе як феромагнетики.

11. Магнітне поле, створене ядром, у порівнянні з полем, створеним електронами:

а) слабкіше;

в) однакове;

б) сильніше;

г) набагато сильніше.

12. Як поведуть себе атоми (молекули) діамагнетиків під дією магнітного поля?

а) хаотично обертаються навколо напрямку поля.;

б) нерівномірно обертаються навколо напрямку поля;

в) поляризуються;

г) рівномірно обертаються навколо напрямку поля.

13. Який висновок можна зробити, знаючи анізотропію магнітної сприйнятливості?

а) про алотропну форму речовини;

б) про агрегатний стан речовини;

в) про симетрію молекули та розташування структурних одиниць у кристалічній решітці;

г) про здатність до взаємодій з іншими молекулами.

14. Яку властивість виявляє речовина, атоми (молекули) якої не мають власного магнітного моменту?

а) парамагнетизм;

в) феромагнетизм;

б) діамагнетизм;

г) антиферомагнетизм.

15. Розташуванням яких структурних одиниць речовини обумовлений її діа- або парамагнетизм?

а) електронів;

в) нейтронів;

б) протонів;

г) ядер.

Встановіть відповідність

16. Встановіть відповідність між терміном та рівнянням до нього

1. Магнітний момент

А. $\vec{\mu} = \frac{I \cdot \sigma}{c}$;

2. Питома намагніченість

Б. $\chi = \frac{\sigma}{\vec{H}}$;

3. Питома магнітна сприйнятливість

В. $\sigma = \frac{\vec{M}}{m}$.

17. Встановіть відповідність між класом речовин та величиною і знаком питомої магнітної сприйнятливості

1. Діамагнетики

А. $\chi > 0, |\chi| \gg 1$

2. Парамагнетики

Б. $\chi > 0, |\chi| < 1$;

3. Феромагнетики

В. $\chi < 0, |\chi| \ll 1$;

18. Встановіть відповідність між класом речовин за магнітними властивостями та прикладами

1. Феромагнетики

А. Галогени

2. Парамагнетики

Б. Со, Ні

3. Діамагнетики

В. Перехідні елементи

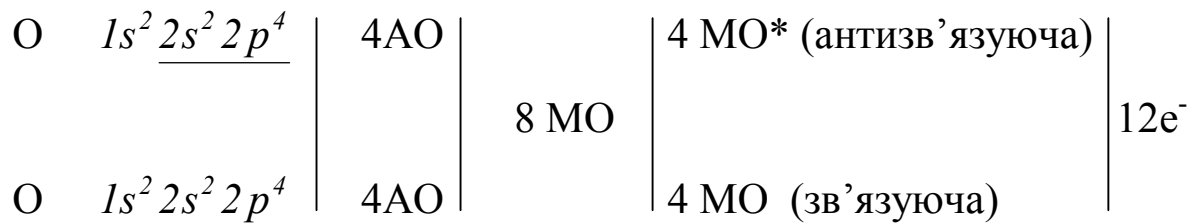
ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАВДАНЬ

Задача 1

Опишіть електронну конфігурацію молекули O_2 за методом молекулярних орбіталей (МО). Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку цієї речовини в магнітному полі.

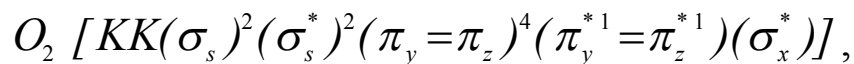
Розв'язання

Запишемо вихідні дані: електронну конфігурацію атомів; валентні електрони; число валентних атомних орбіталей; число молекулярних орбіталей, із них число зв'язуючих, антизв'язуючих і незв'язуючих; число валентних електронів:



(Підкреслено валентні атомні орбіталі)

Електронна конфігурація молекули O_2 запишеться таким чином:



де KK означає завершеність першого електронного рівня для кожного атома Оксигену.

Порядок зв'язку в двохатомній молекулі знаходимо за формулою

$$n = \frac{n_e - n_e^*}{2},$$

де n_e, n_e^* – число електронів на зв'язуючих та антизв'язуючих орбі-
талях.

Для молекули O_2 маємо:

$$n = \frac{8-4}{2} = 2.$$

Наявність двох неспарених електронів на π^* антизв'язуючих молекулярних орбіталях молекули O_2 визначає парамагнітні влас-
тності молекули. Така молекула має власний магнітний момент,
помірно втягується у зовнішнє магнітне поле. Її намагніченість де-
кілька більша від намагніченості вакууму у полі такої ж напружено-
сті. Під дією поля молекула кисню по-перше, починає рівномірно
обертатися, внаслідок чого в ній виникає індукційований магнітний
момент, величина якого менша за величину власного магнітного
моменту. По-друге, вісь власного магнітного моменту прагне зоріє-
нтуватися за напрямком поля. Це сприяє помірному втягуванню мо-
лекул парамагнетика в магнітне поле.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ РОБОТИ В АУДИТОРІЇ

1. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекули C_2 . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку цієї речовини в магнітному полі.

2. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекули B_2 . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

3. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекули N_2 . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

4. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона HF . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

5. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона BN^- . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

ЗАВДАННЯ ПІДВИЩЕНОЇ СКЛАДНОСТІ

1. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекули BeH_2 . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

2. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекули NH_3 . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

3. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекули H_2O . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

4. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекули CH_4 . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

5. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекули CO_2 . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона BO^+ . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

2. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона BO^- . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

3. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона H_2^+ . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

4. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона H_2^- . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висно-

вок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

5. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона CO^- . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі

6. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона BN^+ . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

7. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона NO^- . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

8. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона NO^+ . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

9. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона N_2^- . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть висновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

10. Наведіть енергетичну діаграму (за методом МО) молекулярного іона CN^- . Визначте кратність (порядок) зв'язку. Зробіть ви-

сновок щодо магнітних властивостей даної речовини. Опишіть поведінку даної речовини в магнітному полі.

Змістовий модуль 2

МОЛЕКУЛЯРНА СПЕКТРОСКОПІЯ. МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 4

ОБЕРТАЛЬНІ СПЕКТРИ ДВОХАТОМНИХ ТА БАГАТОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

ТЕОРЕТИЧНИЙ МІНІМУМ

Енергію оберտального руху молекули розраховують за рівнянням

$$E_{об} = hB_0 j(j+1), \quad (4.1)$$

де B_0 – обертальна стала; h – стала Планка; j – обертальне квантове число.

Для визначення обертальної сталої використовують рівняння

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 I_0} \quad (4.2)$$

де $I_0 = mr_0^2$ - момент інерції молекули як жорсткого ротатора, r_0 - між'ядерна відстань, m – зведена маса:

$$m = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \cdot \frac{m_c}{12} \quad (4.3)$$

де a_1, a_2 – атомні маси; m_c – маса атома Карбону, кг;
 $m_c / 12 = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Згідно правила добору Паулі $\Delta j = \pm 1$, тому частота лінії в обер-
тальному спектрі поглинання дорівнюватиме

$$\nu = 2B_0(j+1) \quad . \quad (4.4)$$

Різниця частот сусідніх ліній в обертальному спектрі поглинан-
ня дорівнюватиме

$$\Delta\nu = 2B_0 \quad . \quad (4.5)$$

Поглинання квантів світла молекулами речовини можливе
тільки тоді, коли молекула має постійний електричний момент ди-
поля. Обертальні енергетичні рівні вироджені. Виродження g_j ви-
значають за рівнянням

$$g_j = 2j + 1 \quad (4.6)$$

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що являє собою чисто обертальний спектр поглинання дво-
хатомної молекули як жорсткого ротатора і у якій області спектра
він проявляється?
2. Які молекулярні константи можна розрахувати за даними
чисто обертального спектра?
3. Що змінюється в обертальному русі молекули як жорсткого
ротатора, якщо вона переходить на більш високий обертальний рі-
вень?
4. Як змінюється чисто обертальний спектр речовини, якщо до
її складу входять ізотопи?
5. Наведіть квантові числа та правила добору для них при
утворенні обертального спектра молекули типу симетричної дзиги?

6. Наведіть співвідношення моментів інерції для різних типів багатоатомних молекул.

7. Як розрахувати обертальну енергію лінійної багатоатомної молекули?

8. Як змінюється інтенсивність ліній в чисто обертальному спектрі жорсткого ротатора при збільшенні обертального квантового числа j ?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Оберіть одну правильну відповідь

1. Як пов'язана поступальна швидкість руху жорсткого ротатора з коловою швидкістю?

а) $U = \frac{\omega}{r}$;

в) $U = \frac{r}{\omega}$;

б) $U = \omega \cdot r$;

г) $U = \omega + r$.

2. Яке рівняння використовують для розрахунку моменту інерції жорсткого ротатора?

а) $I_0 = \sqrt{m \cdot r_0}$;

в) $I_0 = \frac{m}{r_0^2}$;

б) $I_0 = m + r_0^2$;

г) $I_0 = m \cdot r_0^2$.

3. За яким рівнянням можна розрахувати зведену масу?

а) $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{a_1 \cdot a_2}{a_1 + a_2} \cdot \frac{m_c}{12}$;

в) $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 \cdot m_2} = a_1 \cdot a_2 \cdot \frac{m_c}{12}$;

б) $m = \frac{m_1 + m_2}{m_1 - m_2} = \frac{a_1 + a_2}{a_1 - a_2} \cdot \frac{m_c}{12}$;

г) $m = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} = \frac{a_1 + a_2}{a_1 \cdot a_2} \cdot \frac{12}{m_c}$.

4. Чому дорівнює обертальна енергія жорсткого ротатора?

- а) $E_{OB} = 2hB_0j \cdot (j+1)$; в) $E_{OB} = h \cdot j(j+1)B_0$;
 б) $E_{OB} = h \cdot (j-1)B_0$; г) $E_{OB} = 2h \cdot (j+1)B_0$.

5. Чому дорівнює оберտальна стала?

- а) $B_0 = \frac{h}{8\pi^2 I_0}$; в) $B_0 = h \cdot 8\pi^2 I_0$;
 б) $B_0 = \frac{8\pi^2 I_0}{h}$; г) $B_0 = \frac{h \cdot 8\pi^2}{I_0}$

6. Що визначає оберտальне квантoве число?

- а) величину загальної енергії молекули в даному енергетичному стані;
 б) величину обертальної енергії молекули в даному енергетичному стані;
 в) величину потенціальної енергії молекули в даному енергетичному стані;
 г) величину обертальної та коливальної енергії молекули в даному енергетичному стані.

7. Чому дорівнює обертальна енергія, якщо $j=1$?

- а) 0; в) hB_0 ;
 б) $4hB_0$; г) $2hB_0$.

8. Які значення може приймати j ?

- а) усі позитивні та негативні числа;
 б) 0 та усі позитивні числа;
 в) тільки цілі позитивні числа, крім 0;
 г) 0 та цілі позитивні числа.

9. Як змінюється обертальна енергія жорсткого ротатора?

- а) зростає обернено пропорційно квадрату обертального квантового числа;

б) зростає прямо пропорційно обертальному квантовому числу;

в) зростає прямо пропорційно квадрату обертального квантового числа;

г) зростає обернено пропорційно обертальному квантовому числу.

10. Яке правило добору є вірним для жорсткого ротатора?

а) $\Delta j = \pm 1$;

в) $\Delta j = +1$;

б) $\Delta j = \pm 1; \pm 2; \pm 3$;

г) $\Delta j = 0$.

11. Як змінюється інтенсивність ліній в обертальному спектрі жорсткого ротатора при зростанні обертального квантового числа?

а) збільшується;

в) дорівнює одне одному попарно;

б) не змінюється;

г) зменшується.

12. Чому дорівнює відстань між сусідніми лініями в обертальному спектрі жорсткого ротатора?

а) 0 ;

в) $6B_0$;

б) $2B_0$;

г) $4B_0$.

13. Чому дорівнює частота лінії в обертальному спектрі, якщо обертальне квантове число дорівнює 3?

а) $2B_0$;

в) $6B_0$;

б) $4B_0$;

г) $8B_0$.

14. В якій області спектра спостерігається обертальний спектр жорсткого ротатора?

а) УФ-області;

в) в ближній ІЧ-області;

б) далекій ІЧ та мікрохвильовій;

г) у видимій області.

15. Чому дорівнює частота лінії в обертальному спектрі реальної двохатомної молекули?

а) $\nu = 2B_0(j+1) - 4D_0(j+1)^2$; в) $\nu = 2B_0(j-1) + 4D_0(j-1)$;

б) $\nu = 2B_0(j+1) \cdot 4D_0(j+1)^2$; г) $\nu = B_0(j+1) - D_0(j+1)$.

16. Яка система називається симетричною дзигною?

а) система, в якій всі три моменти інерції рівні;

б) система, в якій три моменти інерції мають різні значення;

в) система, в якій моменти інерції відрізняються на однакову величину;

г) система, в якій два з трьох моментів інерції дорівнює один одному.

17. Що таке ізотопічний ефект?

а) сума довжин сусідніх спектральних ліній, які належать різним ізопопам;

б) різниця довжин сусідніх спектральних ліній, які належать різним ізопопам;

в) добуток довжин сусідніх спектральних ліній, які належать різним ізопопам;

г) відношення довжин сусідніх спектральних ліній, які належать різним ізопопам.

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1

В далекій ПЧ-області спектра молекула $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ поглинає випромінювання з хвильовими числами:

№ лінії	1	2	3	4	5
$\tilde{\nu}, \text{м}^{-1}$	8538,4	10673,0	12807,6	14942,2	17076,8

Визначити середнє значення моменту інерції та між'ядерну відстань.

Розв'язання

На підставі даних хвильових чисел ліній поглинання визначаємо величину $\Delta\tilde{\nu}_{\text{сер}}$.

Для цього визначимо різницю хвильових чисел сусідніх ліній і знайдемо середню величину $\Delta\tilde{\nu}_{\text{сер}} = 2134,6 \text{ м}^{-1}$.

Розрахуємо орбітальну сталу

$$B_0 = 2134,6 \cdot 3 \cdot 10^8 : 2 = 3,2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$$

і момент інерції молекули

$$I_0 = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot (3,14)^2 \cdot 3,2 \cdot 10^{11}} = 2,6226 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Для розрахунку рівноважної між'ядерної відстані знайдемо зведену масу

$$m = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,6143 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$r_0 = \sqrt{\frac{2,6226 \cdot 10^{-47}}{1,6143 \cdot 10^{-27}}} = 1,2746 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Відповідь: $2,6226 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$; $1,2746 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Задача 2

Розрахувати хвильове число лінії в обертальному спектрі поглинання $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$, яке відповідає переходу молекули з першого на

другий обертальний квантовий рівень, якщо рівноважна між'ядерна відстань дорівнює $1,7555 \cdot 10^{-10}$ м.

Розв'язання

Для розрахунку хвильового числа спочатку треба визначити зведену масу молекули, її момент інерції та обертальну сталу:

$$m = \frac{19 \cdot 79}{19 + 79} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 25,4 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$I_0 = 25,4 \cdot 10^{-27} \cdot (1,7555 \cdot 10^{-10})^2 = 78,355 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

$$B_0 = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot (3,14)^2 \cdot 78,355 \cdot 10^{-47}} = 1,07 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$$

Розраховуємо частоту лінії в обертальному спектрі, обумовлену переходом з першого на другий обертальний квантовий рівень

$$\nu = 2 \cdot 1,07 \cdot 10^{10} \cdot (1+1) = 4,29 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$$

Знаходимо хвильове число цієї лінії

$$\tilde{\nu} = 4,29 \cdot 10^{10} / 3 \cdot 10^8 = 1,428 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}.$$

Відповідь: $1,428 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Задача 3

Визначити енергію обертального руху молекули $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$, на обертальному квантовому рівні з $j = 1$, якщо рівноважна між'ядерна відстань дорівнює $1,7555 \cdot 10^{-10}$ м.

Розв'язання

Для розрахунку енергії обертального руху знаходимо спочатку зведену масу, момент інерції та обертальну сталу даної молекули (див. задачу 2). Після цього знаходимо обертальну енергію при $j=1$:

$$E_0 = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 1,07 \cdot 10^{10} \cdot 1 \cdot (1+1) = 1,419 \cdot 10^{-23} \text{ Дж.}$$

Відповідь: $1,419 \cdot 10^{-23}$ Дж.

Задача 4

На яку величину відрізнятимуться хвильові числа ліній поглинання в обертальних спектрах ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ і ${}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$, якщо лінія пов'язана з переходом молекули з обертального квантового рівня з $j = 6$ на орбітальний квантовий рівень з $j = 7$. Рівноважна між'ядерна відстань в обох молекулах однакова і дорівнює $1,2746 \cdot 10^{-10}$ м.

Розв'язання

Визначимо зведені маси, моменти інерції та обертальні сталі для кожної з наведених молекул

$$\text{Для } {}^1\text{H}^{35}\text{Cl} \quad m = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,6139 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$I_0 = 1,6139 \cdot 10^{-27} \cdot (1,2746 \cdot 10^{-10})^2 = 2,62195 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

$$B_0 = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot (3,14)^2 \cdot 2,62195 \cdot 10^{-47}} = 3,201 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$$

$$\text{Для } {}^1\text{H}^{37}\text{Cl} \quad m = \frac{1 \cdot 37}{1 + 37} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,6163 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$I_0 = 1,6163 \cdot 10^{-27} \cdot (1,2746 \cdot 10^{-10})^2 = 2,62588 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

$$B_0 = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot (3,14)^2 \cdot 2,62588 \cdot 10^{-47}} = 3,1962 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$$

$$\text{Для } {}^1\text{H}^{35}\text{Cl} \quad \nu_1 = 2 \cdot 3,201 \cdot 10^{11} \cdot (6+1) = 4,48139 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$$

$$\text{Для } {}^1\text{H}^{37}\text{Cl} \quad \nu_2 = 2 \cdot 3,1962 \cdot 10^{11} \cdot (6+1) = 4,4747 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$$

Розраховуємо різницю частот

$$\nu_1 - \nu_2 = (4,48139 - 4,4747) \cdot 10^{12} = 6,69 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}.$$

Переводимо отримане значення у хвильове число

$$\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = 6,69 \cdot 10^9 / 3 \cdot 10^8 = 22,3 \text{ м}^{-1}.$$

Відповідь: Лінія поглинання $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ зміщена відносно лінії $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ в бік менших хвильових чисел на $22,3 \text{ м}^{-1}$.

ЗАДАЧІ ДЛЯ РОБОТИ В АУДИТОРІЇ

1. Рівноважна відстань між атомами в молекулі $^1\text{H}^{127}\text{I}$ дорівнює $1,62 \text{ \AA}$. Знайти енергію перших п'яти обертальних рівнів.

2. Момент інерції молекули $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ дорівнює $18,75 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$. Розрахувати частоти (в см^{-1}) та довжини хвиль (в см) для перших чотирьох ліній обертального спектра.

3. Розрахувати довжину хвилі в спектрі поглинання бромиду, яка відповідає переходу з обертального квантового рівня $j = 2$ на $j = 3$, якщо між'ядерна відстань дорівнює $2,23 \text{ \AA}$. Визначити енергію того ж збудження в Дж/моль.

4. Обертальна стала молекули $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ дорівнює $3,43 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$. Розрахувати між'ядерну відстань.

5. Обертальний спектр молекули $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ складається з сукупності ліній, що знаходяться на відстані 17 см^{-1} одна від одної. Знайти між'ядерну відстань.

6. Хвильове число першої лінії в обертальному спектрі поглинання $^1\text{H}^{80}\text{Br}$ дорівнює $16,94 \text{ см}^{-1}$. Розрахувати довжину хвилі (см) лінії поглинання, зумовленої переходом з третього на четвертий обертальний квантовий рівень.

7. Як відрізняються відстані між сусідніми піками обертального спектра ізотопних молекул ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ і ${}^2\text{H}^{35}\text{Cl}$, якщо між'ядерні відстані однакові та дорівнюють 13 нм?

8. Визначити момент інерції молекули ${}^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$, якщо в обертальному спектрі поглинання цієї речовини знайдені сім ліній поглинання в інтервалі хвильових чисел від 71,3 до 570,4 м^{-1} .

9. Знайти момент інерції та між'ядерну відстань в молекулі ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, для якої при довжині хвилі $58,95 \cdot 10^{-4}$ см обертальне квантове число дорівнює 6.

10. При переході у перший збуджений обертальний стан молекули ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ в спектрі спостерігається лінія поглинання з частотою $1,153 \cdot 10^{11}$ Гц. Визначити масове число Карбону (x), якщо при такому ж переході молекули ${}^x\text{C}^{16}\text{O}$ спостерігається лінія поглинання при $1,102 \cdot 10^{11}$ Гц.

11. Визначити різницю хвильових чисел ліній поглинання в обертальному спектрі молекул ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ і ${}^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ при переході молекули з обертального квантового рівня з $j = 6$ на рівень з $j = 7$. Рівноважна між'ядерна відстань в обох молекулах однакова і дорівнює $1,2746 \cdot 10^{-10}$ м.

ЗАДАЧІ ПІДВИЩЕНОЇ СКЛАДНОСТІ

12. Знайти відношення енергій першого збудженого обертального стану молекул H_2 , HD , D_2 , вважаючи між'ядерні відстані цих молекул однаковими.

13. Знайти обертальне квантове число молекули I_2 , при якому енергія його обертання близька до енергії першого обертового стану молекули H_2 .

14. В обертовому спектрі поглинання деякої речовини HX в далекій ПЧ-області спектра спостерігається декілька ліній поглинання з хвильовими числами (m^{-1}): 13649,4; 15355,6; 17061,8. Рівноважна між'ядерна відстань дорівнює $1,4146 \cdot 10^{-10}$ м. Визначити атомну масу атома X .

15. Енергія обертання молекули як жорсткого ротатора збільшилась в п'ять разів. У скільки разів збільшилась її кутова швидкість обертання?

16. Зіставити енергії обертання молекули $^1H^{19}F$ на десяти перших обертових квантових рівнях з середньою кінетичною енергією поступального руху молекул при температурах 300 К, 500 К, 1000 К. Рівноважна між'ядерна відстань в молекулі $^1H^{19}F$ дорівнює $0,917 \cdot 10^{-10}$ м.

17. Визначити співвідношення N_j / N_0 (N_j і N_0 – кількість молекул на j -ому та нульовому обертових квантових рівнях) для молекули $^1H^{19}F$ на десяти перших обертових квантових рівнях при 300 К. Момент інерції молекули $^1H^{19}F$ дорівнює $1,34 \cdot 10^{-47}$ кг·м².

18. Визначити між'ядерну відстань (м) в лінійній симетричній молекулі XU_2 , якщо обертова стала молекули, виражена в хвильових числах, дорівнює $11,2$ м⁻¹, а відносна атомна маса U дорівнює 32.

19. Визначити відстань (м) між атомами Гідрогену в молекулі CH_4 , якщо момент інерції відносно осі обертання, яка проходить

крізь атом Карбону і один атом Гідрогену, дорівнює $5,3 \cdot 10^{-47}$ кг·м². Молекула CH₄ є правильним тетраедром з кутом між зв'язками 109° 28'.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

20. Між'ядерна відстань в молекулі ³⁵Cl¹⁶O дорівнює $1,546 \cdot 10^{-10}$ м. Розрахувати хвильове число (см⁻¹) першої лінії в обертальному спектрі поглинання цієї речовини.

21. Визначити кутові швидкості обертання молекул H₂, HI, I₂ при j = 1 та j = 2. Розрахувати обертальні енергії.

22. При переході з першого обертального рівня на основний рівень молекула ²⁰⁰Hg³⁵Cl випромінює фотон з довжиною хвилі 4,4 см. Знайти між'ядерну відстань.

23. У спектрі ¹²C¹⁶O, знятому на приладі з високою роздільною здатністю, виявлені лінії:

<i>j</i>	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	<i>j</i>	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	<i>j</i>	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹
0	3,854				
1	7,690	11	46,098	21	84,330
2	11,534	12	49,939	22	88,138
3	15,379	13	53,763	23	91,943
4	19,222	14	57,593	24	95,744
5	23,065	15	61,420	25	99,541
6	26,907	16	65,245	26	103,334
7	30,748	17	69,068	27	107,124
8	34,588	18	72,888	28	110,909

9	38,426	19	76,705	29	114,690
10	42,263	20	80,519	30	118,467

Визначити середнє значення моменту інерції і рівноважну між'ядерну відстань в молекулі $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.

24. На підставі даних, наведених у таблиці задачі 21, визначити енергію обертання (Дж) молекули $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ на обертальному квантовому рівні $j = 30$.

25. На підставі даних, наведених у таблиці задачі 21, визначити зміну між'ядерної відстані в молекулі $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ при переході її з нульового на тридцятий обертальний квантовий рівень. Довести, що молекула $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ не з жорстким ротатором.

26. Момент інерції деякої двохатомної молекули дорівнює $16,43 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Розрахувати різницю хвильових чисел сусідніх максимумів поглинання в обертальному спектрі.

27. Для якої з речовин – $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ або $^1\text{H}^{19}\text{F}$ різниця хвильових чисел сусідніх максимумів поглинання в обертальному спектрі більша і чому?

БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАДАЧІ

1. Із різниці хвильових чисел сусідніх ліній поглинання в далекій ІЧ-області спектра розрахувати момент інерції та рівноважну між'ядерну відстань в молекулі А.

Варіант	Молекула А	$\Delta\tilde{\nu}$, см^{-1}
1	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	21,35
2	$^2\text{H}^{35}\text{Cl}$	10,97

3	$^3H^{35}Cl$	7,51
4	$^1H^{37}Cl$	21,32
5	$^2H^{37}Cl$	10,94
6	$^3H^{37}Cl$	7,48
7	$^1H^{79}Br$	17,06
8	$^2H^{79}Br$	8,64
9	$^3H^{79}Br$	5,83
10	$^1H^{19}F$	42,22
11	$^2H^{19}F$	22,17
12	$^3H^{19}F$	15,48
13	$^1H^{81}Br$	17,06
14	$^2H^{81}Br$	8,64
15	$^3H^{81}Br$	5,83
16	$^{35}Cl^{19}F$	1,03
17	$^{37}Cl^{19}F$	1,01
18	$^{35}Cl^{79}Br$	0,195
19	$^{35}Cl^{81}Br$	0,194
20	$^{37}Cl^{79}Br$	0,188
21	$^{37}Cl^{81}Br$	0,187
22	$^1H^{127}I$	13,13
23	$^2H^{127}I$	6,61
24	$^3H^{127}I$	4,44
25	$^{12}C^{14}N$	3,8

2. На підставі рівноважної між'ядерної відстані в частинці А розрахувати орбітальні енергії, частоти, хвильові числа, довжини хвиль та кутові частоти перших десяти лінії в обертальному спектрі поглинання, вважаючи частинку жорстким ротатором. На підставі отриманих даних зобразити схематично обертальний спектр частинки А.

Варіант	Молекула А	$r_0 \cdot 10^{10}$, м
1	$^{12}\text{C}^1\text{H}$	1,120
2	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	1,128
3	$^{12}\text{C}^{19}\text{F}$	1,267
4	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}$	1,645
5	$^{12}\text{C}^{31}\text{P}$	1,558
6	$^{28}\text{Si}^1\text{H}$	1,521
7	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$	1,509
8	$^{28}\text{Si}^{19}\text{F}$	1,600
9	$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}$	2,058
10	$^{14}\text{N}^1\text{H}$	1,038
11	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	1,151
12	$^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,971
13	$^{16}\text{O}^2\text{H}$	0,971
14	$^{32}\text{S}^1\text{H}$	1,341
15	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}$	1,481
16	$^{12}\text{C}^2\text{H}$	1,120
17	$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}$	1,645

18	$^{28}\text{Si}^2\text{H}$	1,521
19	$^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}$	2,058
20	$^{14}\text{N}^2\text{H}$	1,038
21	$^{16}\text{O}^3\text{H}$	0,971
22	$^{32}\text{S}^2\text{H}$	1,341
23	$^{12}\text{C}^3\text{H}$	1,120
24	$^{28}\text{Si}^3\text{H}$	1,521
25	$^{32}\text{S}^3\text{H}$	1,341

3. Використовуючи дані попередніх багатоваріантних задач, знайдіть величину ізотопічного ефекту для таких пар молекул:

Варіант	Молекули	
1	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^1\text{H}^{37}\text{Cl}$
2	$^2\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^2\text{H}^{37}\text{Cl}$
3	$^3\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^3\text{H}^{37}\text{Cl}$
4	$^1\text{H}^{19}\text{F}$	$^2\text{H}^{19}\text{F}$
5	$^1\text{H}^{19}\text{F}$	$^3\text{H}^{19}\text{F}$
6	$^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$	$^{37}\text{Cl}^{19}\text{F}$
7	$^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$	$^{37}\text{Cl}^{79}\text{Br}$
8	$^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$	$^{35}\text{Cl}^{81}\text{Br}$
9	$^{37}\text{Cl}^{79}\text{Br}$	$^{37}\text{Cl}^{81}\text{Br}$
10	$^1\text{H}^{127}\text{I}$	$^2\text{H}^{127}\text{I}$
11	$^1\text{H}^{127}\text{I}$	$^3\text{H}^{127}\text{I}$
12	$^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{16}\text{O}^2\text{H}$

13	$^{28}\text{Si}^1\text{H}$	$^{28}\text{Si}^2\text{H}$
14	$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}$	$^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}$
15	$^{14}\text{N}^1\text{H}$	$^{14}\text{N}^2\text{H}$
16	$^{12}\text{C}^1\text{H}$	$^{12}\text{C}^2\text{H}$
17	$^{32}\text{S}^1\text{H}$	$^{32}\text{S}^2\text{H}$
18	$^{32}\text{S}^1\text{H}$	$^{32}\text{S}^3\text{H}$
19	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}$
20	$^{16}\text{O}^2\text{H}$	$^{16}\text{O}^3\text{H}$

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 5

КОЛИВАЛЬНІ ТА КОЛИВАЛЬНО-ОБЕРТАЛЬНІ СПЕКТРИ ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

ТЕОРЕТИЧНИЙ МІНІМУМ

Коливання двохатомних молекул за малих амплітуд наближено описується рівнянням

$$F = -k(r_0 - r) \quad (5.1)$$

де F – сила взаємодії між ядрами атомів, Н; k – силова стала, Н/м; r , r_0 – між'ядерна відстань, м.

Для гармонічного осцилятора розв'язання рівняння (5.1) дає

$$E_{\text{кол}} = \left(V + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5.2)$$

де $E_{\text{кол}}$ – енергія коливального руху атомів, Дж; V – коливальне квантове число; m – зведена маса, кг.

Частота власних коливань молекули $\nu_{\text{кол}}$ дорівнює

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5.3)$$

З врахуванням рівняння (5.3) рівняння (5.2) приймає вигляд

$$E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} \left(V + \frac{1}{2} \right) \quad (5.4)$$

Рівняння (5.4) не може задовільно описувати коливальний рух за великих амплітуд коливання. Потенціальна енергія за таких умов задовільно описується рівнянням Морзе

$$U = D \cdot (1 - e^{-a \cdot \rho})^2 \quad (5.5)$$

де U – потенціальна енергія; D – енергія дисоціації молекули; a – стала величина, $\rho = \frac{r - r_0}{r_0}$ – відносне зміщення ядер зі стану рівноваги.

$$D = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{4x} \quad (5.6)$$

$$a = \sqrt{8\pi^2 m \nu_{\text{кол}} x / h} \quad (5.7)$$

де x – коефіцієнт ангармонічності.

Для ангармонічного осцилятора енергія коливального руху виражається рівнянням

$$E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} \left(V + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{\text{кол}} x \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5.8)$$

В коливальних спектрах спостерігається поглинання квантів

$$h\nu = E_{\text{кол}}(V') - E_{\text{кол}}(V) \quad (5.9)$$

де ν – частота максимуму смуги поглинання; $E_{\text{кол}}(V')$ – енергія коливального руху на V' -му коливальному рівні; $E_{\text{кол}}(V)$ – енергія коливального руху на V -му рівні.

Згідно правила добору для ангармонічного осцилятора $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ і т.д. В результаті переходів з коливального енергетичного рівня V на більш високий коливальний енергетичний рівень V' в коливальному спектрі виникають серії спектральних ліній з загальним виразом для частот

$$\nu(V;V') = \nu_{\text{кол}}(1-x) \cdot (V' - V) - \nu_{\text{кол}} \cdot x \cdot (V'^2 - V^2).$$

В межах першої серії спектральні лінії виникають внаслідок переходів з нульового коливального рівня $V = 0$ на більш високі рівні. Загальний вираз для частот першої серії спектральних ліній має вигляд:

$$\nu(0;V') = \nu_{\text{кол}}(1-x) \cdot V' - \nu_{\text{кол}} \cdot x \cdot V'^2.$$

Основна частота цієї серії дорівнюватиме

$$\nu(0;1) = \nu_{\text{кол}} - 2\nu_{\text{кол}}x \quad (5.10)$$

З нею розташовуватимуться перший та другий обертони з частотами

$$\nu(0;2) = 2\nu_{\text{кол}} - 6\nu_{\text{кол}}x \quad (5.11)$$

$$\nu(0;3) = 3\nu_{\text{кол}} - 12\nu_{\text{кол}}x \quad (5.12)$$

Максимальне значення коливального квантового числа дорівнює

$$V_{\text{max}} = \frac{1}{2x} - 1 \quad (5.13)$$

Якщо речовина знаходиться в пароподібному стані, то разом зі збудженням коливального руху збуджується також і обертальний рух молекули. Енергія обертально-коливального руху дорівнює:

$$E_{\text{об-кол}} = E_{\text{об}} + E_{\text{кол}} = hB_v j(j+1) + E_{\text{кол}} \quad (5.14)$$

При переході молекули з нульового коливального на перший коливальний квантовий рівень змінюється обертальний стан молекули. Тоді зміна енергії буде дорівнювати :

$$\Delta E_{об-кол} = h\nu_{кол}(1-2x) + hB_v [j'(j'+1) - j''(j''+1)] \quad (5.15)$$

Якщо $\Delta j = +1$, то в спектрі з'являється R-вітка:

$$\nu_{кол-об} = \nu_{кол}(1-2x) + 2B_v(j+1) \quad (5.16)$$

Якщо $\Delta j = -1$, то в спектрі з'являється P-вітка:

$$\nu_{кол-об} = \nu_{кол}(1-2x) - 2B_v j \quad (5.17)$$

Обертальна стала B_v залежить від енергії коливального руху. Вона зменшується зі зростанням енергії коливального руху, що виражається рівнянням:

$$B_v = B_0 - \beta \left(V + \frac{1}{2} \right).$$

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Частоти власних коливань молекул ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ та ${}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ різні, а між'ядерні відстані в обох молекулах однакові. Чи будуть відміни: а) в положеннях смуг коливального спектра; б) в положенні смуг обертального спектра цих речовин? Відповідь обґрунтуйте.

2. Пояснити причину того, що Br_2 не виявляє поглинання в ПЧ-області, а ${}^1\text{H}^{79}\text{Br}$ дає смугу поглинання при 2559 см^{-1} .

3. Намалюйте графік, який показує характер залежності енергії коливального руху ядер в двоатомній молекулі від коливального квантового числа в діапазоні від V до V_{max} .

4. Чим пояснюється наявність лише двох віток (P- і R-) в смузі коливально-обертального спектра двоатомного газу?

5. Отримані коливально-обертальні смуги поглинання газоподібних ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ і ${}^1\text{H}^{27}\text{I}$. Для якої з цих речовин різниця хвильових чисел між двома сусідніми лініями тонкої обертальної структури буде більша і чому?

6. Який фізичний зміст має коливальне квантове число? Які значення воно може приймати?

7. Що таке межа сходження спектральних ліній? Яка коливальна енергія їй відповідає?

8. Проаналізуйте функцію Морзе з математичної точки зору.

9. Які значення може приймати коефіцієнт ангармонічності?

10. Як змінюється інтенсивність спектральних ліній в межах однієї смуги при переході від основної частоти поглинання до обертонів? Відповідь обґрунтуйте.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Оберіть одну правильну відповідь

1. Яка модель двохатомної молекули використовується в теорії коливальних спектрів?

- а) жорсткий ротатор; в) жорсткий осцилятор;
б) гармонічний осцилятор; г) гармонічний ротатор.

2. Чому дорівнює частота власних коливань ядер двохатомної молекули?

- а) $\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$; в) $\nu_{\text{кол}} = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{k}{m}}$;
б) $\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{k}{m}$; г) $\nu_{\text{кол}} = \frac{k}{2\pi} \cdot \frac{1}{m}$.

б) зменшується;

г) проходить через максимум.

9. Який вираз для хвильової функції добре описує коливання гармонічного осцилятора?

а) $\varphi(\rho) = a\rho^2$;

в) $\varphi(\rho) = D(1 - e^{-a\rho})^2$;

б) $U(\rho) = U(0) + \varphi(\rho)$;

г) $\varphi(\rho) = D(1 - e^{-a\rho})$.

10. Який вигляд має розв'язання рівняння Шредінгера для ангармонічного осцилятора?

а) $E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} \left(V + \frac{1}{2} \right) + h\nu_{\text{кол}} x \left(V + \frac{1}{2} \right)^2$;

б) $E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} + h\nu_{\text{кол}} x$;

в) $E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} \left(V + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{\text{кол}} x \left(V + \frac{1}{2} \right)^2$;

г) $E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{кол}} \left(V + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{\text{кол}} x \left(V + \frac{1}{2} \right)^2$.

11. Який фізичний зміст має коефіцієнт x ?

а) коефіцієнт ангармонічності;

в) коливальний коефіцієнт;

б) коефіцієнт гармонічності;

г) температурний коефіцієнт.

12. Чому дорівнює відстань між сусідніми коливальними енергетичними рівнями ангармонічного осцилятора?

а) $\Delta E = h\nu_{\text{кол}} - 2h\nu_{\text{кол}} x(V+1)$;

в) $\Delta E = h\nu_{\text{кол}} \cdot h\nu_{\text{кол}} x(V+2)$;

б) $\Delta E = h\nu_{\text{кол}} - 2h\nu_{\text{кол}} x(V-1)$;

г) $\Delta E = h\nu_{\text{кол}} - 4h\nu_{\text{кол}} x(V-2)$.

13. Чим характеризується межа сходження ліній у коливальному спектрі ангармонічного осцилятора?

а) значенням коливального кантового числа, при якому подальше його збільшення не приводить до зростання коливальної енергії;

б) значенням коливального квантового числа, при якому подальше його збільшення приводить до суттєвого зростання коливальної енергії;

в) значенням коливального кантового числа, при якому подальше його збільшення не приводить до зменшення коливальної енергії;

г) значенням коливального кантового числа, при якому подальше його збільшення приводить до суттєвого зменшення коливальної енергії.

14. Чому дорівнює максимальна коливальна енергія?

а) $E_{\text{кол}} = D - (1+x)^2$; в) $E_{\text{кол}} = D(1-x)^2$;

б) $E_{\text{кол}} = D\sqrt{1-x}$; г) $E_{\text{кол}} = \frac{D}{(1-x)^2}$.

15. З чого складається коливальний спектр ангармонічного осцилятора?

а) з однієї групи спектральних ліній; в) з декількох ліній;

б) з декількох серій спектральних ліній; г) з однієї лінії.

16. Яке правило добору є вірним для ангармонічного осцилятора?

а) $\Delta V = \pm 1$; в) $\Delta V = 1; 2; 3$;

б) $\Delta V = 0$; г) $\Delta V = \pm 1; \pm 2; \pm 3$.

17. Якому обертону відповідає значення $\Delta V = 3$?

а) I обертону; в) III обертону;

б) II обертону;

г) IV обертону.

18. Що відбувається в реальних молекулах при збільшенні відстані між ядрами?

а) настає дисоціація частинки на атоми;

б) настає агрегація молекул;

в) змінюється агрегатний стан речовини в цілому;

г) змінюється температура кипіння речовини.

19. Як поведуть себе коливальні енергетичні рівні ангармонічного осцилятора?

а) розходяться при зростанні енергії;

б) знаходяться на однаковій відстані;

в) збігаються при зростанні енергії;

г) збігаються при зменшенні енергії.

20. На яку величину змінюється різниця між сусідніми енергетичними рівнями ангармонічного осцилятора?

а) зменшується на $h\nu_{\text{кол}}x$; в) зменшується на $2h\nu_{\text{кол}}$;

б) зменшується на $2h\nu_{\text{кол}}x$; г) збільшується на $4h\nu_{\text{кол}}x$.

21. За якою формулою можна розрахувати максимальне значення коливального квантового числа?

а) $V_{\text{max}} = \frac{I}{2x} - 1$;

в) $V_{\text{max}} = \frac{h}{2x} - 1$;

б) $V_{\text{max}} = \frac{I}{2x-1}$;

г) $V_{\text{max}} = \frac{I}{2x} + 1$.

22. Який вираз є вірним для межі сходження коливальних рівнів?

28. За яким рівнянням розраховується частота ліній у коливаю-льно-обертальному спектрі для Р-вітки?

а) $\nu_P = \nu(V, V') + B_0(j+1)$; в) $\nu_P = \nu(V, V') - 2B_0j$;

б) $\nu_P = \nu(V, V') + 2B_0j$; г) $\nu_P = \nu(V, V') - B_0j$.

29. З якого значення j починається група ліній (вітка) коливаю-льно-обертального спектра, яка зветься позитивною?

а) $j = 0$; в) $j = 2$;

б) $j = 1$; г) $j = 3$.

30. З якого значення j починається група ліній (вітка) коливаю-льно - обертального спектра, яка зветься негативною?

а) $j = 0$; в) $j = 2$;

б) $j = 1$; г) $j = 3$.

31. Чому дорівнює ν_P , якщо $j=3$?

а) $\nu(V, V') + 2B_0$; в) $\nu(V, V') - 4B_0$;

б) $\nu(V, V') - 2B_0$; г) $\nu(V, V') - 6B_0$.

32. Який вираз отримуємо для реальної нежорсткої молекули для частоти ліній R-віток?

а) $\nu_R = \nu(V, V') + 2B_0(j+1) - 4D_0(j+1)^2$;

б) $\nu_R = \nu(V, V') + B_0(j-1) - D_0(j+1)$;

в) $\nu_R = \nu(V, V') \cdot 2B_0(j-1) \cdot 4D_0(j-1)^2$;

г) $\nu_R = \nu(V, V') - 2B_0(j+1) + 4D_0(j-1)$.

33. Який вираз отримуємо для реальної нежорсткої молекули для частоти ліній Р-віток?

а) $\nu_P = \nu(V, V') - 2B_0(j+1) - 4D_0(j+1)^2$;

б) $\nu_P = \nu(V, V') - 2B_0j + 4D_0j^2$;

в) $\nu_P = \nu(V, V') + B_0(j+1) + D_0(j+1)^2$;

г) $\nu_P = \nu(V, V') + 2B_0j + 4D_0j$.

34. Як поведуть себе лінії Р-вітки коливально-обертального спектра реальних молекул при великих значеннях j ?

а) розходяться;

в) перетинаються;

б) сходяться;

г) вони однакові.

35. На якій відстані одна від одної розташовані лінії Р-вітки при невеликих значеннях j ?

а) на більшій;

в) на однаковій;

б) на меншій;

г) на дуже великій.

Встановіть відповідність

36. Встановіть відповідність між моделлю двохатомної молекули та правилом добору:

1. Правило добору для жорсткого ротатора

А. $\Delta j = -1$;

2. Правило добору для гармонічного осцилятора

Б. $\Delta V = \pm 1; \pm 2; \pm 3$;

3. Правило добору для ангармонічного осцилятора

В. $\Delta j = \pm 1$;

4. Правило добору для Р-вітки коливально-обертального спектра

Г. $\Delta V = \pm 1$;

5. Правило добору для Р-вітки коливально-обертального спектра

Д. $\Delta j = +1$;

37. Встановіть відповідність між типом багатоатомної молекули та її визначенням:

- | | |
|----------------------|---|
| 1. Симетрична дзига | А. Система, в якій усі моменти інерції однакові; |
| 2. Сферична дзига | Б. Система, два з трьох моментів інерції в якій дорівнюють один одному; |
| 3. Асиметрична дзига | В. Система, в якій всі моменти інерції різні. |

38. Встановіть відповідність між типом багатоатомної молекули та його прикладом:

- | | |
|----------------------|---------------|
| 1. Симетрична дзига | А. CH_4 ; |
| 2. Сферична дзига | Б. C_2H_2 ; |
| 3. Асиметрична дзига | В. NH_3 ; |
| 4. Лінійна молекула | Г. H_2O . |

39. Встановіть відповідність між назвою рівняння та його математичним записом:

- | | |
|---|--|
| 1. Обертальна енергія жорсткого ротатора | А. $E = h\nu\left(V + \frac{I}{2}\right) - h\nu x\left(V + \frac{I}{2}\right)^2$ |
| 2. Коливальна енергія гармонічного осцилятора | Б. $E = h \cdot j(j+1)B_0$ |
| 3. Коливальна енергія ангармонічного осцилятора | В. $E = h\nu\left(V + \frac{I}{2}\right)$ |

40. Встановіть відповідність між виразом спектральної частоти та типом спектра:

- | | |
|---|--|
| 1. Обертальний спектр жорсткого ротатора | А. $\nu = 2B_0(j+1) - 4D_0(j+1)^2$ |
| 2. Коливальний спектр ангармонічного осцилятора | Б. $\nu = \nu(V, V') + B_0[j'(j'+1) - j(j+1)]$ |
| 3. Коливально-обертальний спектр | В. $\nu(V; V') = \nu_{\text{кол}}(1-x) \cdot (V' - V) - \nu_{\text{кол}} \cdot x \cdot (V'^2 - V^2)$ |
| 4. Обертальний спектр реальної молекули | Г. $\nu = 2B_0(j+1)$ |

41. Встановіть відповідність між видом спектра та областю, в якій він спостерігається:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1. Обертальний спектр | А. Близька ІЧ область |
| 2. Обертально-коливальний спектр | Б. Видима та УФ область |
| 3. Електронно-обертально-коливальний спектр | В. Далека ІЧ та мікрохвильова область |

42. Встановіть відповідність між правилом добору та назвою ліній в чисто коливальному спектрі:

- | | |
|-----------------------|-------------------------------|
| 1. $\Delta V = \pm 1$ | А. I обертон |
| 2. $\Delta V = \pm 2$ | Б. Основна частота поглинання |
| 3. $\Delta V = \pm 3$ | В. II обертон |

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1

Визначити максимальне коливальне квантове число для $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$, якщо $\tilde{\nu}_{\text{кол}} = 672,6 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ і $x = 6,79 \cdot 10^{-3}$.

Розв'язання

З рівняння (5.13) розраховуємо V_{max} :

$$V_{max} = \frac{1}{2x} - 1 = \frac{1}{2 \cdot 6,79 \cdot 10^{-3}} - 1 = 73,75$$

Враховуючи, що коливальне квантове число може набувати значення лише цілих чисел, необхідно отриманий результат округлити до 74.

Відповідь: 74.

Задача 2

В спектрі поглинання $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$, розчиненого в неполярному розчиннику, знайдені основна смуга поглинання, більш інтенсивна, та перший обертон, менш інтенсивний. Їх хвильові числа відповідно дорівнюють $663,6 \cdot 10^2$ і $1318,2 \cdot 10^2$ м⁻¹. Визначити частоту власних коливань атомів в молекулі та коефіцієнт ангармонічності.

Розв'язання

Підставимо значення $\nu(0;1)$ і $\nu(0;2)$ в рівняння (5.10) і (5.11) і розв'яжемо систему одержаних рівнянь

$$\nu(0;1) = \tilde{\nu}(0;1) \cdot c = 663,6 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 = 1,9908 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$$

$$\nu(0;2) = \tilde{\nu}(0;2) \cdot c = 1318,2 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 = 3,9546 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$$

$$\begin{cases} \nu(0;1) = \nu_{\text{кол}} - 2\nu_{\text{кол}} x = 1,9908 \cdot 10^{13} \quad | \times 3 \\ \nu(0;2) = 2\nu_{\text{кол}} - 6\nu_{\text{кол}} x = 3,9546 \cdot 10^{13} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 3\nu_{\text{кол}} - 6\nu_{\text{кол}} x = 3 \cdot 1,9908 \cdot 10^{13} \\ 2\nu_{\text{кол}} - 6\nu_{\text{кол}} x = 3,9546 \cdot 10^{13} \end{cases}$$

$$\nu_{\text{кол}} = 2,0178 \cdot 10^{13}$$

З рівняння (5.10) виразимо та знайдемо коефіцієнт ангармонічності

$$x = \frac{v_{\text{кол}} - \nu(0;1)}{2v_{\text{кол}}} = \frac{2,0178 \cdot 10^{13} - 1,9908 \cdot 10^{13}}{2 \cdot 2,0178 \cdot 10^{13}} = 6,78 \cdot 10^{-3}$$

Відповідь: $2,0178 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $6,78 \cdot 10^{-3}$.

Задача 3

Визначити енергію коливального руху атомів в молекулі $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$ на нульовому і на максимальному коливальних квантових рівнях. Розрахувати енергію хімічного зв'язку двома способами, якщо $\tilde{\nu}_{\text{кол}} = 672,6 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ і $x = 6,69 \cdot 10^{-3}$.

Розв'язання

Енергію коливального руху на нульовому коливальному квантовому рівні розраховуємо за рівнянням (5.8), підставивши значення $V = 0$:

$$E_{\text{кол}}(0) = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 672,6 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot (0 + 1/2) - 6,62 \cdot 10^{-34} \times \\ \times 672,6 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,69 \cdot 10^{-3} \cdot (0 + 1/2)^2 = 6,6 \cdot 10^{-21} \text{ (Дж)}$$

Енергію коливального руху на максимальному коливальному квантовому рівні розраховуємо за рівнянням (5.8), підставивши значення $V_{\text{max}} = 74$:

$$E_{\text{кол}}(74) = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 672,6 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot (74 + 1/2) - 6,62 \cdot 10^{-34} \times \\ \times 672,6 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,69 \cdot 10^{-3} \cdot (74 + 1/2)^2 = 4,989 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж)}$$

Енергія хімічного зв'язку є різницею енергії коливального руху на максимальному коливальному і нульовому коливальному рівнях, помножена на число Авогадро:

$$E_{\text{зв.}} = (4,989 \cdot 10^{-19} - 6,6 \cdot 10^{-21}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 296,36 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} =$$

$$= 296,36 \text{ кДж/моль.}$$

З іншого боку, енергія хімічного зв'язку дорівнює енергії дисоціації молекули:

$$D = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{4x} \cdot N_A = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 672,6 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8}{4 \cdot 6,69 \cdot 10^{-3}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 300,51 \cdot 10^3$$

$$\text{Дж/моль} = 300,51 \text{ кДж/моль.}$$

Отже, значення енергії зв'язку, розраховані двома способами, близькі між собою.

Відповідь: $6,6 \cdot 10^{-21}$ Дж; $4,989 \cdot 10^{-19}$ Дж; 296,36 кДж/моль;
300,51 кДж/моль.

Задача 4

Визначити хвильові числа перших чотирьох смуг поглинання в обертально-коливальному спектрі $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$, якщо $\tilde{\nu}_{\text{кол}} = 672,6 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{кол}} x = 4,5 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $I_0 = 78,355 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$.

Розв'язання

Розраховуємо хвильові числа поглинання R-вітки за допомогою рівняння (5.16), визначивши спочатку обертальну сталу B_0 (вважаємо, що $B_V = B_0$, тому що β значно менша за одиницю)

$$B_0 = \frac{h}{8\pi \cdot I_0} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot (3,14)^2 \cdot 78,355 \cdot 10^{-47}} = 1,07 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1},$$

Розрахунки проводимо для хвильових чисел, тому перераховуємо обертальну сталу B_0 у відповідні одиниці вимірювання:

$$B'_0 = \frac{B_0}{c} = \frac{1,07 \cdot 10^{10}}{3 \cdot 10^8} = 0,357 \text{ м}^{-1}$$

$$j=0 \quad \tilde{\nu} = (672,6 \cdot 10^2 - 2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) + 2 \cdot 0,357 \cdot (0+1) = 664,31 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$$

$$j=1 \quad \tilde{\nu} = (672,6 \cdot 10^2 - 2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) + 2 \cdot 0,357 \cdot (1+1) = 665,03 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$$

$$j=2 \quad \tilde{\nu} = (672,6 \cdot 10^2 - 2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) + 2 \cdot 0,357 \cdot (2+1) = 665,74 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$$

$$j=3 \quad \tilde{\nu} = (672,6 \cdot 10^2 - 2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) + 2 \cdot 0,357 \cdot (3+1) = 666,46 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$$

Розраховуємо хвильові числа поглинання Р-вітки за допомогою рівняння (5.17):

$$j=1 \quad \tilde{\nu} = (672,6 \cdot 10^2 - 2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) - 2 \cdot 0,357 \cdot 1 = 662,89 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$$

$$j=2 \quad \tilde{\nu} = (672,6 \cdot 10^2 - 2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) - 2 \cdot 0,357 \cdot 2 = 662,17 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$$

$$j=3 \quad \tilde{\nu} = (672,6 \cdot 10^2 - 2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) - 2 \cdot 0,357 \cdot 3 = 661,46 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$$

$$j=4 \quad \tilde{\nu} = (672,6 \cdot 10^2 - 2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) - 2 \cdot 0,357 \cdot 4 = 660,74 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ РОБОТИ В АУДИТОРІЇ

1. Визначити силову сталу для молекули ${}^1\text{H}{}^{19}\text{F}$, якщо хвильове число власних коливань дорівнює $4,141 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$.

2. Визначити хвильове число власних коливань молекули ${}^2\text{H}{}^{19}\text{F}$, якщо для ${}^1\text{H}{}^{19}\text{F}$ $\tilde{\nu}_{\text{кол}} = 4,141 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$.

3. На підставі значень хвильового числа власних коливань $2160,812 \text{ см}^{-1}$ і коефіцієнта ангармонічності $0,0061$ молекули ${}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}$ визначити енергію коливального руху на нульовому і першому коливальних квантових рівнях.

4. Розрахувати частоту та хвильове число основної частоти поглинання, першого та другого обертонів в чисто коливальному спектрі речовини ${}^1\text{H}{}^{19}\text{F}$, якщо $\tilde{\nu}_{\text{кол}} = 4,141 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{кол}} x = 9,0439 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$.

5. Власні хвильові числа молекул H_2 та Cl_2 відповідно дорівнюють $4396,6$ та $564,9 \text{ см}^{-1}$, а коефіцієнти ангармонічності складають відповідно $0,0268$ та $0,00707$. Яка з цих молекул міцніша і на скільки (у розрахунку на 1 моль)?

6. Для молекули $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$ $\tilde{\nu}_{\text{кол}} = 777,8 \text{ см}^{-1}$, а $\tilde{\nu}_{\text{кол}} x = 6,8 \text{ см}^{-1}$. Розрахувати максимальне коливальне квантове число та енергію дисоціації (кДж/моль) $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$.

7. Розрахувати власне хвильове число (см^{-1}) молекули, якщо максимальна коливальна енергія $1,115 \cdot 10^6$ Дж/моль, а максимальне коливальне квантове число 157.

8. Хвильові числа основної смуги і першого обертопу в спектрі поглинання $^{19}\text{F}^{35}\text{Cl}$ відповідно дорівнюють 773,5 і 1533,0 см^{-1} . Розрахувати власне хвильове число і коефіцієнт ангармонічності.

9. У коливально-обертальній смузі $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ виміряні хвильові числа (см^{-1}) тонкої обертальної структури:

Р-вітка	2796,9	2819,6	2841,6	2863,0
R-вітка	2904,2	2923,7	2942,7	2961,1

Розрахувати між'ядерну відстань в молекулі $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$, вважаючи, що взаємодія коливання з обертанням відсутня.

10. Визначити хвильові числа трьох перших ліній в спектрі поглинання Р-вітки коливально-обертального спектра $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}$, якщо $\tilde{\nu}_{\text{кол}} = 839,12 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{кол}} x = 5,11 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $r_0 = 1,716 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

ЗАДАЧІ ПІДВИЩЕНОЇ СКЛАДНОСТІ

11. Для молекули $^1\text{H}^2\text{H}$ на підставі значень $r_0 = 0,7413 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\tilde{\nu}_{\text{кол}} = 3817,1 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, визначити енергії коливального руху на нульовому, п'ятому, десятому, двадцятому і максимальному коливальних квантових рівнях. На підставі отриманих даних побудувати криву Морзе. Оцінити відхилення коливань від гармонічних.

12. Розрахувати кількість максимумів поглинання в чисто оберտальному спектрі ${}^1H^{19}F$, якщо $\tilde{\nu}_{кол} = 4,141 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, а $\tilde{\nu}_{кол} x = 9,0439 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$.

13. Виведіть співвідношення між хвильовими числами основних смуг поглинання в ІЧ-спектрі ізотопних молекул ${}^1H^{35}Cl$ і ${}^2H^{35}Cl$.

14. Визначити, при якому значенні оберտального квантового числа j оберտальна енергія молекули ${}^1H^{19}F$ дорівнює її енергії зв'язку, якщо $\tilde{\nu}_{кол} = 4,141 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $x = 0,0218$, $r_0 = 0,917 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

15. Розрахувати хвильові числа тридцяти смуг поглинання в R-вітці оберտально-коливального спектра з врахуванням зміни оберտальної сталої B , якщо $\tilde{\nu}_{кол} = 2990,95 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{кол} x = 52,8185 \text{ см}^{-1}$, $r_0 = 1,275 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\beta = 0,3019$. Зіставити отриманні значення хвильових чисел з експериментальними, наведеними в довіднику.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

16. На підставі довідникових даних визначити хвильові числа основної смуги і першого обертона в коливальному спектрі поглинання газоподібного ${}^1H^{80}Br$. Вказати область спектра, в якій розташовані ці смуги.

17. Розрахуйте різницю хвильових чисел між першим і другим обертонами в коливальному спектрі поглинання ${}^1H^{79}Br$, використовуючи довідникові дані.

18. Власні хвильові числа молекул ${}^1H^{127}I$ і N_2 близькі між собою, а коефіцієнт ангармонічності ${}^1H^{127}I$ приблизно в 2,5 рази більший, ніж коефіцієнт ангармонічності N_2 . Яка з цих молекул міцніша?

19. Використовуючи довідникові дані, розрахуйте різницю енергій (Дж) між першим збудженим і нульовим коливальними рівнями молекули $^1H^{81}Br$.

20. З хвильових чисел максимумів поглинання основної смуги і першого обертону молекули $^{12}C^{16}O$ $2,112 \cdot 10^5$ і $4,258 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ відповідно визначити частоту і хвильове число власних коливань.

21. Для чотирьох двохатомних молекул відомі хвильові числа власних коливань і коефіцієнти ангармонічності:

Молекула	A	B	C	D
$\tilde{\nu}_{\text{кол}}, \text{ см}^{-1}$	500	1000	500	1000
x	0,025	0,25	0,25	0,025

В якій з цих молекул хімічний зв'язок міцніший?

22. Використовуючи довідникові дані, розрахуйте енергію Cl_2 на нульовому коливальному рівні (Дж/моль).

23. Визначити хвильові числа трьох перших ліній в спектрі поглинання R-вітки коливально-обертального спектра $^{10}B^{35}Cl$, якщо $\tilde{\nu}_{\text{кол}} = 839,12 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{кол}} x = 5,11 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $r_0 = 1,716 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

24. Перші чотири коливальних енергетичних рівня 1 моль речовини $^1H^{35}Cl$ мають значення (кДж/моль): $E_0 = 15,923$, $E_1 = 46,835$, $E_2 = 76,504$, $E_3 = 104,927$. Знайти енергію дисоціації молекули.

25. Які з наступних речовин утворюють ІЧ спектр поглинання: H_2 , HCl , H_2O , C_2H_6 , CH_4 , CH_3Cl , F_2 , CO_2 , N_2 ?

БАГАТОВАРІАНТНІ ЗАДАЧІ

1. З хвильових чисел власних коливань $\tilde{\nu}_{\text{кол}}$ і ангармонічності $\tilde{\nu}_{\text{кол}}$ x молекули A :

1) Визначити хвильове число і частоту максимумів поглинання, які відповідають основній смузі поглинання, першому та другому обертонам за умови, що електронний стан молекул не змінюється;

2) Встановити, в якій області спектра розташовані ці смуги поглинання;

3) Визначити максимальне значення коливального квантового числа;

4) Розрахувати енергію коливального руху на нульовому та максимальному коливальних квантових рівнях;

5) Визначити енергію хімічного зв'язку в молекулі A (Дж/моль) двома способами;

6) Визначити енергію коливального руху на кількох коливальних квантових рівнях в межах від V до V_{max} ;

7) Побудувати графік залежності енергії коливального руху від коливального квантового числа;

8) Розрахувати кількість максимумів поглинання в чисто обертальному спектрі молекули A ;

9) Знайти значення j , при якому обертальна енергія молекули A дорівнюватиме її енергії зв'язку.

Варіант	Частинка A	$\tilde{\nu}_{\text{кол}}, \text{см}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{кол}} \chi, \text{см}^{-1}$
1	${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	2990,95	52,82
2	${}^2\text{H}^{35}\text{Cl}$	2144,77	26,92
3	${}^3\text{H}^{35}\text{Cl}$	1775,86	18,36
4	${}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$	2988,70	52,74
5	${}^2\text{H}^{37}\text{Cl}$	2140,95	26,82
6	${}^3\text{H}^{37}\text{Cl}$	1770,35	18,25
7	${}^1\text{H}^{79}\text{Br}$	2649,40	45,25
8	${}^2\text{H}^{79}\text{Br}$	1885,33	22,73
9	${}^3\text{H}^{79}\text{Br}$	1550,17	15,37
10	${}^1\text{H}^{19}\text{F}$	4141,03	90,44
11	${}^2\text{H}^{19}\text{F}$	3001,01	47,97
12	${}^3\text{H}^{19}\text{F}$	2507,87	31,98
13	${}^1\text{H}^{81}\text{Br}$	2649,03	45,25
14	${}^2\text{H}^{81}\text{Br}$	1884,76	22,91
15	${}^3\text{H}^{81}\text{Br}$	1548,14	15,45
16	${}^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$	787,50	7,00
17	${}^{37}\text{Cl}^{19}\text{F}$	777,99	6,83
18	${}^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$	443,10	1,80
19	${}^{35}\text{Cl}^{81}\text{Br}$	441,42	1,79
20	${}^{37}\text{Cl}^{81}\text{Br}$	433,01	1,76
21	${}^1\text{H}^{27}\text{I}$	2308,09	38,98
22	${}^2\text{H}^{27}\text{I}$	1640,14	20,16
23	${}^3\text{H}^{27}\text{I}$	1345,50	13,57
24	${}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	2028,62	13,11

2. На підставі даних, наведених раніше (практичне заняття 4, багатоваріантна задача 1, практичне заняття 5, багатоваріантна задача 1) для молекули *A* визначити:

1) Хвильові числа п'яти – десяти ліній поглинання в Р-вітці обертально-коливальної смуги;

2) Хвильові числа п'яти – десяти ліній поглинання в R-вітці обертально-коливальної смуги.

На підставі одержаних даних побудувати коливально-обертальний спектр молекули, який складається мінімум з трьох коливально-обертальних смуг.

ДОДАТОК

Таблиця 1

Рефракції атомів, кратних зв'язків, циклів

Атом, група, зв'язок, цикл	$R \cdot 10^6$, м ³ /моль
1. Нітроген	
1.1. В аліфатичних амінах	
1.1.1. Первинних	2,232
1.1.2. Вторинних	2,502
1.1.3. Третинних	2,840
1.2. В ароматичних амінах первинних	3,218
1.3. В аміаку	2,480
1.4. В нітрогрупах аліфатичних сполук	
1.4.1. Первинних нітроалканах	6,718
1.4.2. Вторинних нітроалканах	6,618
1.5. В нітрогрупах ароматичних сполук	7,300
2. Бром	8,865
3. Йод	13,900
4. Хлор	5,967
5. Гідроген	1,100
6. Карбон	2,418
7. Оксиген	
7.1. В гідроксилі	1,525
7.2. В карбонілі	2,211
7.3. В ефірі	1,643
7.4. В пероксидах	2,190
8. Метали в алкільних похідних	
8.1. Станум	13,840
8.2. Меркурій	12,840
8.3. Плюмбум	18,330

9. Сульфур	
9.1. В групі SO ₃	11,130
9.2. В групі SO ₄	11,180
9.3. В групі SO ₃ Cl	16,370
10. Подвійний зв'язок	1,733
11. Потрійний зв'язок	2,398
12. Тричленний цикл	0,710
13. Чотиричленний цикл	0,480
14. Неароматичний цикл C ₈ – C ₁₅	-0,550

Таблиця 2

Значення деяких основних фізичних констант

Стала Авогадро	$6,02 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Стала Больцмана	$1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К $1,38 \cdot 10^{-16}$ ерг/К
Стала Планка	$6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Атомна одиниця маси (m _C /12)	$1,66 \cdot 10^{-27}$ кг
Швидкість світла у вакуумі	$3 \cdot 10^8$ м/с

Взаємний зв'язок між спектральними характеристиками

$\nu = \tilde{\nu} \cdot c$	$\nu = \frac{c}{\lambda}$	$\lambda = \frac{c}{\nu}$	$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$
-----------------------------	---------------------------	---------------------------	-----------------------------------

Перевідні множники

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10 \text{ нм}$$

$$1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 10^{-18} \text{ од. дипольного моменту СГСЕ}$$

ВІДПОВІДІ НА ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Практичне заняття 1

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Відповідь	А	А	Б	А	Б	В	Г	В	Г	А	Б	Б	В	Б	Г	А	Б	В	Б

Практичне заняття 2

№	1	2	3	4	5
Відповідь	Б	В	В	А	Г

Практичне заняття 3

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Відповідь	А	Б	Г	А	Б	В	А	Б	А	В	А	Г	В	Б	А

Практичне заняття 4

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Відповідь	Б	Г	А	В	А	Б	В	Г	В	А	Г	Б	Г	Б	А	Г	Б

Практичне заняття 5

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Відповідь	Б	А	А	Б	Б	Г	А	В	А	В	А	А	А	В	Б	Г	Б	А	В

№	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Відповідь	Б	А	А	Г	Б	А	Б	Г	В	А	Б	Г	А	Б	А	В

ВІДПОВІДІ НА ЗАДАЧІ

Практичне заняття 1

1. $2,08 \cdot 10^{-10}$ од. заряду СГСЕ, $3,33 \cdot 10^{-10}$ од. заряду СГСЕ, $3,37 \cdot 10^{-10}$ од. заряду СГСЕ. **3.** 1,49 Д. **4.** $1,98 \cdot 10^{-30}$ м³; $3,57 \cdot 10^{-30}$ м³. **5.** $1,426 \cdot 10^{-10}$ м; $1,319 \cdot 10^{-10}$ м. **6.** $3,88 \cdot 10^{-30}$ м³; $3,88 \cdot 10^{-31}$ м³; $5,38 \cdot 10^{-30}$ м³.
7. $16,98 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $17,112 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. **8.** $7,7 \cdot 10^{-30}$ м³. **9.** $32,68 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $7,473 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. **11.** 38,65%. **17.** 0,93 Д. **22.** $102^{\circ}46'$. **23.** $5,68 \cdot 10^{-31}$ м³. **24.** $1,261 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. **25.** 31,65%.

Практичне заняття 2

1. 2,55 Д; $1,16 \cdot 10^{-29}$ м³; $2,26 \cdot 10^{-10}$ м. **2.** 3,03 Д; $1,06 \cdot 10^{-29}$ м³; $2,197 \cdot 10^{-10}$ м. **3.** 0,72 Д. **5.** $354,435 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; 3,97 Д. **6.** 2,27 Д. **8.** 1,62 Д; $0,26 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. **9.** 2,76 Д; $8,32 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.

Практичне заняття 4

1. 0; $2,57 \cdot 10^{-22}$ Дж; $7,71 \cdot 10^{-22}$ Дж; $1,54 \cdot 10^{-21}$ Дж; $2,57 \cdot 10^{-21}$ Дж. **3.** 2,95 см; 6,07 кДж/моль. **4.** $2,32 \cdot 10^{-10}$ м. **5.** $1 \cdot 10^{-10}$ м. **6.** $1,48 \cdot 10^{-2}$ см. **7.** $2,99 \cdot 10^{11}$ с⁻¹. **8.** $6,73 \cdot 10^{-46}$ кг·м². **9.** $2,31 \cdot 10^{-47}$ кг·м²; $1,2 \cdot 10^{-10}$ м. **10.** 13.
11. $43,58 \cdot 10^3$ м⁻¹. **14.** 80. **15.** В 2,24 рази. **18.** $1,53 \cdot 10^{-10}$ м. **19.** $1,78 \cdot 10^{-10}$ м. **20.** $1,28$ см⁻¹. **22.** $3,17 \cdot 10^{-10}$ м. **23.** $14,652 \cdot 10^{-47}$ кг·м²; $1,1344 \cdot 10^{-10}$ м.
24. $352,96 \cdot 10^{-22}$ Дж. **25.** $0,2787 \cdot 10^{-10}$ м. **26.** 3,4 см⁻¹. **27.** ${}^1H^9F$.

Практичне заняття 5

1. 959,85 н/м. **2.** $3,00 \cdot 10^5$ м⁻¹. **3.** $2,148 \cdot 10^{-22}$ Дж; $6,406 \cdot 10^{-22}$ Дж. **4.** $3,96 \cdot 10^5$ м⁻¹; $1,188 \cdot 10^{14}$ с⁻¹; $7,739 \cdot 10^5$ м⁻¹; $2,322 \cdot 10^{14}$ с⁻¹; $11,338 \cdot 10^5$ м⁻¹; $3,4 \cdot 10^{14}$ с⁻¹. **5.** Н₂ міцніша на 229 кДж/моль. **6.** 57; 261 кДж/моль. **7.** 1183 см⁻¹. **8.** 787,5 см⁻¹; $8,9 \cdot 10^{-3}$. **9.** $1,3 \cdot 10^{-10}$ м. **10.** 82742,83 м⁻¹; 82595,66 м⁻¹; 82448,49 м⁻¹. **12.** 93. **14.** 47. **18.** N₂. **20.** $6,234 \cdot 10^{13}$ с⁻¹; $2,078 \cdot 10^5$ м⁻¹. **21.** Д. **23.** 83037,17 м⁻¹; 83184,34 м⁻¹; 83331,51 м⁻¹.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Стрельцова О. О.* Будова речовини / навчальний посібник. – Одеса : Астропринт, 2001.
2. *Татевский В. М.* Строение молекул. – М. : Химия, 1977.
3. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. Учеб. пособие для вузов. – Ростов-на-Дону : Феникс, 1997.
4. *Голиков Г. А.* Руководство по физической химии. – М. : Высш.шк., 1988.
5. *Физическая химия.* В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Учеб. для вузов / Под ред. К. С. Краснова. – М. : Высш. шк., 2001.
6. *Григорович О. В.* Хімічний зв'язок і будова речовини: Розробка теми. – Харків : Основа, 2004.
7. *Яцимирський В. К.* Фізична хімія: Підручник для вузів. – К.; Ірпінь : Перун, 2007.
8. *Скоробогатий Я. П., Федорко В. Ф.* Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів. – Львів : Компакт-ЛВ, 2005.
9. *Картмелл Э., Фоулс Г. В.* Валентность и строение молекул. – М. : ИЛ, 1979.
10. *Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник примеров и задач по физической химии. – М. : Высш. шк., 1983.
11. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой.* – Л. : Химия, 1983.

Навчальне видання

Перлова Ольга Вікторівна

БУДОВА РЕЧОВИНИ

За редакцією автора