

ВЫСШЕЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

СБОРНИК
ПРИМЕРОВ
И ЗАДАЧ
ПО
ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Е. В. Киселева,
Г. С. Каретников,
И. В. Кудряшов

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Издание 5-е,
переработанное и дополненное*

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов
химико-технологических вузов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1983

ББК 24.5
К 44
УДК 541.1(075)

Рецензент:

кафедра физической химии Казанского
химико-технологического института им. С. М. Кирова
(зав. кафедрой проф. Г. А. Добреньков)

Под редакцией проф. И. В. КУДРЯШОВА

Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.
К 44 Сборник примеров и задач по физической химии:
Учеб. пособие для хим.-технол. вузов. — 5-е изд., перераб.
и доп. — М.: Высш. шк., 1983. — 456 с.

В пер.: 1 р. 10 к.

В 5-м издании сборника представлены задачи и примеры по всем разделам физической химии, которые соответствуют программе для химических вузов. Каждая глава содержит перечень основных уравнений и символов, задачи с решениями, задачи без решений с ответами, многовариантные задачи. Настоящее издание сборника дополнено материалом, посвященным строению вещества, и задачами, требующими применения вычислительной техники.
Предназначается для студентов дневных, вечерних и заочных отделений химических и химико-технологических вузов.

К 1805000000—383
001(01)—83 70—83

ББК 24.5
541

© Издательство «Высшая школа», 1976

© Издательство «Высшая школа», 1983, с изменениями

Е. В. Киселева,
Г. С. Каретников,
И. В. Кудряшов

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Издание 5-е,
переработанное и дополненное*

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов
химико-технологических вузов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1983

ББК 24.5
К 44
УДК 541.1(075)

Рецензент:

кафедра физической химии Казанского
химико-технологического института им. С. М. Кирова
(зав. кафедрой проф. Г. А. Добренков)

Под редакцией проф. И. В. КУДРЯШОВА

Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.
К 44 Сборник примеров и задач по физической химии:
Учеб. пособие для хим.-технол. вузов. — 5-е изд., перераб.
и доп. — М.: Высш. шк., 1983. — 456 с.

В пер.: 1 р. 10 к.

В 5-м издании сборника представлены задачи и примеры по всем разделам физической химии, которые соответствуют программе для химических вузов. Каждая глава содержит перечень основных уравнений и символов, задачи с решениями, задачи без решений с ответами, многовариантные задачи. Настоящее издание сборника дополнено материалом, посвященным строению вещества, и задачами, требующими применения вычислительной техники.

Предназначается для студентов дневных, вечерних и заочных отделений химических и химико-технологических вузов.

К 1805000000—383
001(01)—83 70—83

ББК 24.5
541

© Издательство «Высшая школа», 1976

© Издательство «Высшая школа», 1983, с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

Инженер-химик и химик-технолог должны не только знать физико-химические законы, но и уметь применять их для решения конкретных задач. Решение задач помогает усвоить и глубже понять теоретические положения курса. Авторы стремились подобрать задачи, охватывающие практически все теоретические вопросы программы курса физической химии и представляющие интерес для различных специальностей.

Для привития навыка работы со справочной литературой авторы исключили из большей части задач величины, которые могут быть найдены в доступных справочниках. Сборник задач разделен на три части: «Теоретические основы физико-химических расчетов», «Равновесное состояние систем», и «Кинетика и катализ». Каждая глава содержит перечень основных уравнений и символов, задачи с решениями, задачи для самостоятельного решения, многовариантные задачи. К задачам для самостоятельного решения в конце пособия даны ответы. Многовариантные задачи составлены так, чтобы дать индивидуальное задание каждому студенту академической группы. Эти задачи рекомендуются для самостоятельной работы. Многовариантные задачи могут быть использованы и как одновариантные, причем наличие 15—25 вариантов открывает возможность подбора объекта расчета с учетом специализации студента.

При подготовке 5-го издания авторы учли основные изменения в программе курса физической химии и некоторые тенденции ее развития. Были учтены также стремление усилить общую теоретическую подготовку инженера-химика и химика-технолога и общие тенденции развития высшей школы. Для этого в сборник включен ряд новых глав. Последовательность глав соответствует более строгой логической структуре курса: изучение геометрических параметров и энергетических характеристик молекул (гл. I—V), далее изучение свойств веществ в идеальном газообразном состоянии, от идеального газообразного состояния сделан переход к реальному газообразному состоянию и к конденсированному состоянию индивидуального вещества (гл. X—XII). После ознакомления со свойствами индивидуального вещества сделан переход к системам многокомпонентным и однофазным и многокомпонентным многофазным (гл. XIII—XVII). Более сложные системы, в которых происходят химические превращения, рассмотрены и в условиях равновесия (гл. XIX—XXI) и в динамике (гл. XXIII—XXXI). Вновь введенные главы отражают современное развитие физической химии.

В связи с общей тенденцией уменьшения числа часов занятий пред-

метом в аудитории и переноса центра тяжести познания на самостоятельную внеаудиторную работу студента произведено изменение акцентов в главе. Значительно уменьшены теоретические введения. В этом отношении сборник не должен подменять учебник. Главное внимание обращено на задачи с решениями, так как студент, выполняющий самостоятельно практическое задание, встретив затруднения в приемах решения, должен найти помощь в виде таких задач с решениями.

В пятое издание включены задачи, для решения которых необходимо применение счетно-решающей техники. Эти задачи отмечены звездочками. В конце каждой части включены комплексные задачи, для решения которых требуется знание нескольких разделов курса. Эти задачи могут быть предложены в качестве курсовых работ.

В задачах и ответах величины даны в системе СИ и некоторые в наиболее распространенных внесистемных единицах.

При подготовке 5-го издания были учтены замечания и пожелания коллектива преподавателей кафедры физической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева, а также преподавателей других вузов.

Авторы приносят искреннюю благодарность за ценные указания при составлении пособия коллективу кафедры физической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева, а также докт. хим. наук К. П. Мищенко, докт. хим. наук О. К. Ботвинкину, докт. техн. наук И. А. Маколкину, докт. хим. наук В. П. Машовцу и докт. хим. наук Г. А. Добренькову, коллективу кафедры физической химии КХТИ им. С. М. Кирова.

Авторы будут весьма признательны всем лицам, которые выскажут замечания, направленные на улучшение данного пособия.

Методические указания к решению многовариантных задач

Многовариантные задачи делятся на два основных типа: 1) задачи, объединяющие весь основной материал раздела, требующие построения графиков и использования справочников. Эти задачи рекомендуются выполнять как домашние задания после ознакомления с теорией и решенными задачами; 2) задачи, посвященные отдельным вопросам данного раздела; решаемые без сложных вычислений и графиков, они могут быть использованы в качестве контрольных работ. В многовариантных задачах приводится 25 заданий. Там, где отсутствуют экспериментальные данные, одному заданию приписывают два-три варианта. Для решения задач рекомендуется ознакомиться со следующими пособиями, которые в тексте сокращенно обозначаются начальными буквами фамилий авторов: К. — В. А. Киреев. Курс физической химии. М., 1975. Г. — Я. И. Герасимов и др. Курс физической химии, т. I—II М., 1971, 1972. Д. — Ф. Даниэльс, Р. Альберти. Физическая химия. М., 1967. [М.] — Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л., 1974. [С. Х.] — Справочник химика, т. I—IV/Под ред. Б. П. Никольского. М., 1965, 1966.

МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ

Метрическая система единиц длины, массы, силы и других физических величин разработана в период французской революции 1789—1794 гг. Благодаря удобству и простоте единицы метрической системы стали применять всюду. В научных исследованиях вместо ранее существующих единиц измерения стали применять метрические единицы

измерения. Более широкая и усовершенствованная форма метрической системы, называемая Международной системой (иногда просто системой СИ от французского названия *Système International*), была официально принята Генеральной конференцией по мерам и весам в 1960 г.

За единицу массы в системе СИ принят килограмм, определяемый как масса международного эталона, изготовленного из платино-иридиевого сплава и хранящегося в Международном бюро мер и весов в Париже. (Обычно в метрической системе при записи дробей десятичные доли не разделяют на порядки.) В настоящее время в системе СИ есть одна непоследовательность, заключающаяся в том, что название единицы массы имеет приставку «кило» (килограмм). Эта непоследовательность будет сохраняться до тех пор, пока не будет достигнуто соглашение о новом названии и символе единицы массы. Пока следует помнить, что 1 миллиграмм, обозначаемый 1 мг, а не 1 мкг равен одной миллионной единицы массы, а не одной тысячной, как показывает приставка милли.

Единицей длины в системе СИ является метр (м). Ранее метр определяли как расстояние между двумя насечками на стандартном платино-иридиевом эталоне, хранящемся в Международном бюро мер и весов в Париже; в 1960 г. по международному соглашению метр получил определение как расстояние, равное 1650763,73 длины волны оранжево-красной линии спектра криптона-86.

За единицу времени в системе СИ принята секунда (с). Секунду определяют как интервал времени 9 192 631 770 периодов излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133 при длине волны, равной приблизительно 3,26 см. Прежде секунду определяли как 1/86 400 часть средних солнечных суток.

За единицу объема в системе СИ принят кубический метр (м³). В химии широко используют единицу объема литр (л), которая равна 1/10³ м³. Миллилитр, 1×10^{-3} л, равен одному кубическому сантиметру: 1 мл = 1 см³.

Единица силы в системе СИ — ньютон (Н), определяемый как сила, сообщающая телу массой 1 кг ускорение 1 м · с⁻² в направлении действия силы. Ньютон равен 10⁵ дин (дина — единица силы в системе СГС, равная силе, придающей массе 1 г ускорение, равное 1 см · с⁻²).

Единица энергии в системе СИ — джоуль (Дж) — это работа силы 1 Н при перемещении ею тела на расстояние 1 м в направлении действия силы: 1 Дж = 1 Н · 1 м = 10⁷ эрг = 10⁷ дин · см.

Ранее в химии широко использовали калорию как единицу энергии. Термохимическая калория, определяемая как 4,184 Дж, приблизительно равна количеству энергии, необходимой для нагревания 1 г воды на 1°С. Большая калория (ккал) равна 10³ кал. Очень полезно запомнить следующие коэффициенты пересчета: 1 кал = 4,184 Дж, 1 ккал = 4,184 кДж.

Обозначения, единицы измерения в системе СИ и коэффициенты пересчета величин из систем, наиболее распространенных до 1963 г., в систему СИ

Символ	Название величины	Единицы измерения в системе СИ	Единицы измерения, наиболее распространенные до 1963 г.	Коэффициенты пересчета в систему СИ
W	Работа, произведенная системой	Дж/моль	л·атм/моль	$1,0133 \cdot 10^2$
a	Активность	—	ккал/моль	$4,187 \cdot 10^3$
a	Константа Ван-дер-Ваальса	$(\text{м}^3)^2 \cdot \text{кмоль}^{-2} \cdot \text{Н} / \text{м}^2$	—	—
b	Константа Ван-дер-Ваальса	$\text{м}^3 \cdot \text{Н} / \text{кмоль}^2$	л ² ·атм/моль ²	$1,0133 \cdot 10^{-4}$
C	Теплоемкость	$\text{м}^3 / \text{кмоль}$	л/моль	—
D	Диэлектрическая проницаемость	Дж/(моль·град)	кал/(моль·град)	4,187
d	Плотность	кг/м ³	г/см ³	—
E	Энергия	Дж	эрг	10^3
F	Электродвижущая сила	В	В	10^{-7}
Φ	Электродный потенциал	В	В	—
A	Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)	—	—	—
F	Сила	Дж/моль	ккал/моль	$4,187 \cdot 10^3$
G	Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)	Н	дин	10^{-5}
m	Масса	Дж/моль	ккал/моль	$4,187 \cdot 10^3$
H	Энтальпия	кг	г	10^{-3}
I	Момент инерции вращения	Дж/моль	ккал/моль	$4,187 \cdot 10^3$
I	Ионизационный потенциал	кг·м ²	г·см ²	10^{-7}
I	Вращательное квантовое число	Дж/моль	эВ/моль	$9,6505 \cdot 10^4$
K_a	Константа химического равновесия	—	—	—
$K_{\text{кр}}$	Критическая константа	град·10 ³ кг/кмоль	град·г/моль	—
K_{50}	Эбуллиоскопическая константа	град·10 ³ кг/кмоль	град·10 ³ г/моль	—
K	Коэффициент распределения	—	—	—
k	Константа скорости реакции	—	—	—
l	Длина	м	см	10^{-2}
m	Молярная концентрация	кмоль/1000 кг	моль/1000 г	—
c	Молярная концентрация	кмоль/м ³	моль/л	—

Символ	Название величины	Единицы измерения в системе СИ	Единицы измерения, наиболее распространенные до 1963 г.	Коэффициенты пересчета в систему СИ
x	Молярная доля	—	—	1
N	Число молекул	—	—	1
n	Число молей	—	—	1
n	Показатель преломления	—	—	1
P	Парахор	$\text{кг}^{1/2} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1/2} \cdot \text{кмоль}^{-1}$	$\text{г}^{1/2} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1/2} \cdot \text{моль}^{-1}$	$1,779 \cdot 10^{-4}$
P	Давление	$\text{Па} (\text{Н}/\text{м}^2)$	мм рт. ст.	$1,333 \cdot 10^2$
P	Парциальное давление	$\text{Па} (\text{Н}/\text{м}^2)$	атм	$1,0133 \cdot 10^5$
Q, q	Теплота	Дж	мм рт. ст.	$1,333 \cdot 10^2$
R	Молярная рефракция	$\text{м}^3/\text{кмоль}$	кал	$4,187$
r	Удельная рефракция	$\text{м}^3/\text{кг}$	$\text{см}^3/\text{моль}$	10^{-3}
ρ	Удельное сопротивление	$\text{Ом} \cdot \text{м}$	$\text{см}^2/\text{г}$	10^{-3}
r	Радиус	м	$\text{Ом} \cdot \text{см}$	10^{-2}
S	Энтродпия	$\text{Дж}/(\text{град} \cdot \text{кмоль})$	А	10^{-10}
T	Температура	град	$\text{кал}/(\text{град} \cdot \text{моль})$	$4,187 \cdot 10^3$
t	Число переноса	—	$^{\circ}\text{C}$	$1+273,15$
U	Внутренняя энергия	$\text{Дж}/\text{кмоль}$	—	1
u	Скорость молекул газа	$\text{м}/\text{с}$	$\text{ккал}/\text{моль}$	$4,187 \cdot 10^3$
v	Абсолютная скорость ионов	$\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\text{см}^2/\text{с}$	10^{-2}
V	Разбавление, разведение	$\text{м}^3/\text{кмоль}$	$\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	10^{-4}
V	Объем	м^3	$\text{л}/\text{моль}$	1
v	Колебательное квантовое число	—	л	10^{-3}
z	Число соударений	—	—	1
L	Парциальная величина	—	—	1
α	Степень диссоциации	—	—	1
α	Поляризуемость	—	—	1
γ	Коэффициент активности	—	—	1
Δ	Конечное изменение свойства	—	—	10^{-3}
e	Энергия связи	$\text{Дж}/\text{кмоль}$	см^3	10^{-3}
η	Вязкость	$\text{Па} \cdot \text{с} (\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2)$	$\text{ккал}/\text{моль}$	$4,187 \cdot 10^3$
			СП	10^{-3}

Символ	Название величины	Единицы измерения в системе СИ	Единицы измерения, наиболее распространенные до 1968 г.	Коэффициенты пересчета в систему СИ
χ	Удельная электрическая проводимость	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	10^{-2}
λ	Эквивалентная электрическая проводимость	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{кг} \cdot \text{экв}$	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{г} \cdot \text{экв}$	10^{-1}
λ	Длина волны	м	Å	10^{-10}
μ	Электрический момент диполя	$\text{Кл} \cdot \text{м} (\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{А})$	10^{-18} эл.-ст. ед.	$0,333 \cdot 10^{-11}$
φ	Химический потенциал	—	—	1
ν	Частота	с^{-1}	с^{-1}	1
π	Осмотическое давление	Па ($\text{Н} / \text{м}^2$)	ати	$1,0133 \cdot 10^5$
π	Приведенное давление	—	—	1
σ	Поверхностное натяжение	$\text{Н} / \text{м}$	дин/см	10^{-3}
σ	Газокинетический диаметр	м	Å	10^{-10}
t	Время	с	с	1
τ	Приведенная температура	—	—	1
λ	Волновое число	м^{-1}	см^{-1}	10^3

Значения некоторых физических и химических констант

Постоянная Авогадро	$N_A = 0,60229 \cdot 10^{24} \text{ моль}^{-1}$
Скорость света	$c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Масса электрона	$m = 0,91083 \cdot 10^{-30} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e = 0,106206 \cdot 10^{-18} \text{ Кл}$
Фарадей	$F = N_A e = 96490 \text{ Кл/моль}$
Дальтон	$D = 1,66033 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Планка	$h = 0,66252 \cdot 10^{-33} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Квант момента количества движения	$\hbar = h/2\pi = 0,105443 \cdot 10^{-33} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Масса протона	$m_p = 1,67239 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса нейтрона	$m_n = 1,67470 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Больцмана	$k = 13,805 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/град}$
Универсальная газовая постоянная	$R = N_A k = 8,3146 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
Газовая постоянная	$R = 0,08206 \text{ л}\cdot\text{атм}\cdot\text{град}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стандартный молярный объем газа при 273 К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$	22,415 л
Температура Цельсия	$t^\circ\text{C} = T\text{K} - 273,15$
Атмосферное давление	1 атм = 101,325 кН·м ⁻²
Электрический момент диполя	0,1602 · 10 ⁻²⁸ Кл·м (4,8029 Д)
Электронвольт	1 эВ = 96,4905 кДж/моль

ГЛАВА I

ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ.

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ, МЕТОД МО ЛКАО

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И СИМВОЛЫ

[К., с. 54—67, 720—728]

Согласно методу в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) волновая функция описывается уравнением

$$\psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B, \quad (I.1)$$

где ψ — молекулярная волновая функция; C_A и C_B — коэффициенты; ψ_A и ψ_B — атомные волновые функции атомов А и В. Потенциальная энергия системы из атомов А и В выражается уравнением

$$E_{\text{пот}} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{Z_A e}{r_A} - \frac{Z_B e}{r_B}, \quad (I.2)$$

где Z — заряд ядра атома; e — заряд электрона; r_{AB} — межъядерное расстояние; r_A и r_B — расстояния между ядром и электроном.

Уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (I.3)$$

где $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + E_{\text{пот}}$ — оператор Гамильтона; $E_{\text{пот}}$ — потенциальная энергия; ∇^2 — оператор Лапласа.

Для двухатомной молекулы А—В

$$(H_{AA} - ES_{AA}) C_A + (H_{AB} - ES_{AB}) C_B = 0,$$

$$(H_{AB} - ES_{AB}) C_A + (H_{BB} - ES_{BB}) C_B = 0,$$

где $H_{AB} = H_{BA} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_A \hat{H} \psi_B dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_B \hat{H} \psi_A dv$ — обменный интеграл;

$H_{AA} = H_{BB} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_A \hat{H} \psi_A dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_B \hat{H} \psi_B dv$ — кулоновский интеграл;

$S_{AB} = S_{BA} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_A \psi_B dv$ — интеграл перекрывания; v — объем.

Для многоатомных молекул метод в приближении МО ЛКАО дает систему из n уравнений, где n — число атомов в молекуле:

$$\sum (H_{ij} - ES_{ij}) C_j = 0, \quad (1.4)$$

где i — номер уравнения; j — номер члена в уравнении.

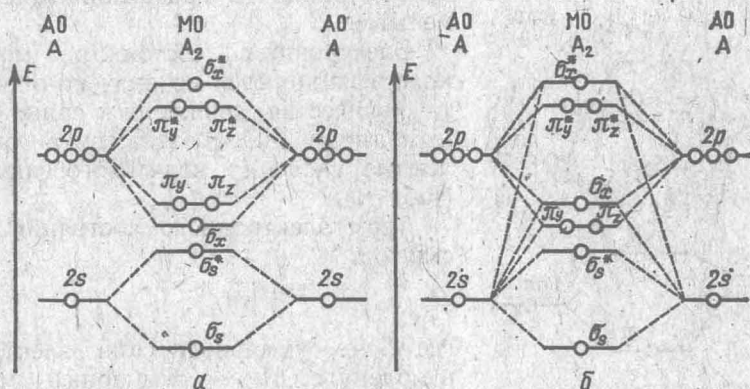


Рис. 1. Относительное расположение молекулярных орбиталей по энергиям гомоядерных двухатомных молекул без взаимодействия σ_s - и $\pi_p \pi_p^*$ -МО (а) и с взаимодействием (б)

Отличные от нуля корни системы уравнений (1.4) будут при условии, если определитель равен нулю:

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0. \quad (1.5)$$

Распространение метода ЛКАО на гомоядерные двухатомные молекулы второго периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева дает атомные орбитали (АО) $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. Условимся за ось x принимать ось, совпадающую с осью молекулы. У обоих атомов $A-A$ она направлена навстречу. Атомная орбиталь $2s$ -электрона имеет сферическую симметрию, перекрывание $2s$ - и $2p_x$ -АО симметрично относительно оси молекулы. Такие МО называются σ -молекулярными орбиталями. Перекрывание $2p_y$ - и $2p_z$ -АО дает π -МО. π -Молекулярные орбитали несимметричны относительно оси молекулы. При повороте π -МО вокруг оси молекулы на 180° знак МО меняется на противоположный. Различают связывающую σ -МО и разрыхляющую σ^* -МО, связывающую π -МО и разрыхляющую π^* -МО. Порядок связи

$$u = \frac{1}{2} (n_{св} - n_p), \quad (1.6)$$

где $n_{св}$ — число электронов на связывающих МО; n_p — число электронов на разрыхляющих МО.

Последовательность энергий молекулярных орбиталей $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$. МО σ_{2p_x} , π_{2p_y} и π_{2p_z} близки по энергиям, они могут меняться местами в последовательности возрастания энергии. На рис. 1 пред-

ставлена, энергетическая диаграмма без взаимодействия (а) и с взаимодействием (б) $2s$ - и $2p$ -АО для гомоядерных двухатомных молекул. Для гетероядерных двухатомных молекул АВ при условии, что атом В более электроотрицательный, энергии АО и МО представлены на рис. 2. Вклад атома В в связывающие МО больше, чем атома А, и соответственно вклад в разрыхляющие МО меньше.

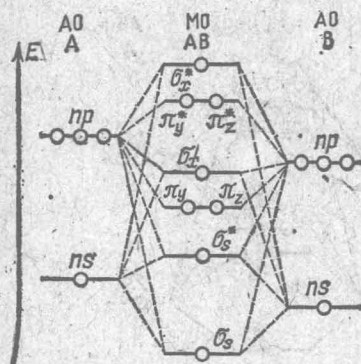


Рис. 2. Относительное расположение молекулярных орбиталей по энергии гетероядерных двухатомных молекул

Электронные состояния молекул классифицируются по значениям момента количества движения и спина. Разным типам МО соответствуют определенные значения квантового числа m_l (табл. 1).

Терм электронного состояния записывают:

$$^{2S+1}|M_L|, \quad (1.7)$$

где S — суммарный спин электронов в молекуле; M_L — суммарный момент количества движения электронов. Символы суммарного момента количества движения приведены ниже.

Символ состояния
 M_L

$$\begin{matrix} \Sigma & \pi & \Delta \\ 0 & \pm 1 & \pm 2 \end{matrix}$$

Таблица 1

Квантовые числа, соответствующие определенным МО

Атомные орбитали	Молекулярные орбитали	m_l
s, p_x, d_{x^2}	σ	0
p_y, d_{xy}, d_{xz}	π	± 1
$d_{yz}, d_{y^2-z^2}$	δ	± 2

Задачи с решениями

1. Определите энергию МО иона H_2^+ на основании метода МО в приближении ЛКАО.

Решение. Из уравнения (1.3) запишем энергию МО:

$$E = \frac{\hat{\psi} H \psi}{\hat{\psi}^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\psi} H \psi d\sigma}{\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\psi}^2 d\sigma}.$$

Подставим в это уравнение ψ из (I.1):

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (C_A \psi_A + C_B \psi_B) \hat{H} (C_A \psi_A + C_B \psi_B) d\sigma}{\int_{-\infty}^{+\infty} (C_A \psi_A + C_B \psi_B) d\sigma}.$$

После преобразования под интегралами в числителе и знаменателе и замены символами обменного, кулоновского и интеграла перекрывания получим

$$E = \frac{C_A^2 H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB} + C_B^2 H_{BB}}{C_A^2 S_{AA} + 2C_A C_B S_{AB} + C_B^2 S_{BB}}.$$

Так как энергия при образовании химической связи должна быть минимальной, то согласно вариационному методу возьмем производную $\partial E / \partial C_A$ и приравняем ее нулю. Аналогично возьмем производную $\partial E / \partial C_B$ и также приравняем ее нулю:

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 2C_A H_{AA} + 2C_B H_{AB} - E(2C_A S_{AA} + 2C_B S_{AB}) = 0,$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_B} = 2C_A H_{AB} + 2C_B H_{BB} - E(2C_A S_{AB} + 2C_B S_{BB}) = 0$$

или получим два уравнения:

$$(H_{AA} - ES_{AA}) C_A + (H_{AB} - ES_{AB}) C_B = 0,$$

$$(H_{AB} - ES_{AB}) C_A + (H_{BB} - ES_{BB}) C_B = 0.$$

Для определения коэффициентов C_A и C_B в уравнении (I.1) решим, систему уравнений. Решения, корни которого не будут равны нулю, получим при условии, если определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0.$$

Решением этого определителя будет

$$(H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES)^2 = 0,$$

$$E^2 - 2H_{AA}E + H_{AA}^2 - H_{AB}^2 + 2H_{AB}SE - E^2S^2 = 0.$$

Запишем полученное уравнение в виде

$$E^2(1 - S^2) - 2(H_{AA} - H_{AB}S)E + H_{AA}^2 - H_{AB}^2 = 0.$$

Квадратное уравнение имеет два корня:

$$E_{1,2} = \frac{(H_{AA} - H_{AB} S) \pm \sqrt{(H_{AA} - H_{AB} S)^2 - (1 - S^2)(H_{AA}^2 - H_{AB}^2)}}{1 - S^2} =$$

$$= \frac{(H_{AA} - H_{AB} S) \pm (H_{AB} - H_{AA} S)}{1 - S^2},$$

$$E_1 = \frac{H_{AA}(1 - S) + H_{AB}(1 - S)}{1 - S^2} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S},$$

$$E_2 = \frac{H_{AA}(1 + S) - H_{AB}(1 + S)}{1 - S^2} = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}.$$

Получены две разные энергии молекулярных орбиталей.

2. Определите коэффициенты C_A и C_B в уравнении (I.1) для иона H_2^+ .

Решение. Из уравнения (I.4) с учетом того, что $S_{AA} = S_{BB} = 1$, так как волновая функция нормированная, находим

$$(H_{AA} - ES_{AA})C_A + (H_{AB} - ES_{AB})C_B = 0, \quad (a)$$

$$(H_{AB} - ES_{AB})C_A + (H_{BB} - ES_{BB})C_B = 0. \quad (b)$$

Подставим значение E_1 , полученное в задаче 1, в уравнение (a):

$$\left(H_{AA} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}\right)C_A + \left(H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}S\right)C_B = 0.$$

Разность в первых скобках равна

$$\left(H_{AA} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}\right) = -\frac{H_{AB} - H_{AA}S}{1 + S}.$$

Разность во вторых скобках равна

$$\left(H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}S\right) = \frac{H_{AB} - H_{AA}S}{1 + S}.$$

Отсюда коэффициенты перед C_A и C_B равны между собой, но обратные по знаку. Следовательно, $C_A = +C_B$. Подставим E_1 в уравнение (b):

$$\left(H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}S\right)C_A + \left(H_{BB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}\right)C_B = 0.$$

Разность в первых скобках равна

$$\left(H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}S\right) = \frac{H_{AB} - H_{AA}S}{1 + S}.$$

Разность во вторых скобках равна

$$\left(H_{BB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}\right) = -\frac{H_{AB} - H_{BB}S}{1 + S}.$$