

Задача 1. Атом водорода и молекула водорода

Длины волн в спектре атома водорода впервые были описаны швейцарским учителем Бальмером. Он предложил эмпирическую формулу для серии линий:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$R_H = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109678 \text{ см}^{-1}$ – постоянная Ридберга, m_e – масса электрона. Для водородоподобных

ионов энергии электронных состояний пропорциональны квадрату заряда ядра: $E_n \sim Z^2$.

- 1.1** Рассчитайте самую большую длину волны в Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$) в серии Бальмера для одно-электронного иона гелия (He^+). При расчетах движением ядер можно пренебречь.

Расчет

$$\lambda = \text{_____ } \text{Å}$$

- 1.2** Формула, аналогичная формуле Бальмера, описывает серии спектральных линий в атоме водорода, которые наблюдаются при переходах с более высоких энергетических уровней на самый низкий (основной) энергетический уровень. Напишите эту формулу и с ее помощью определите энергию основного состояния атома водорода (в эВ).

Формула:

Энергия основного состояния: _____ эВ

Атом мюония подобен атому водорода, в котором электрон заменен на более тяжелую отрицательную частицу – мюон. Масса мюона равна примерно 207 массам электрона, а заряд равен заряду электрона. Мюон неустойчив, но в данной задаче это не учитывается.

- 1.3** Рассчитайте энергию низшего (основного) состояния и радиус первой боровской орбиты атома мюония. Ядро можно считать неподвижным. Радиус первой боровской орбиты атома водорода (боровский радиус): $a_0 = 0.53 \text{ Å}$.

Расчет

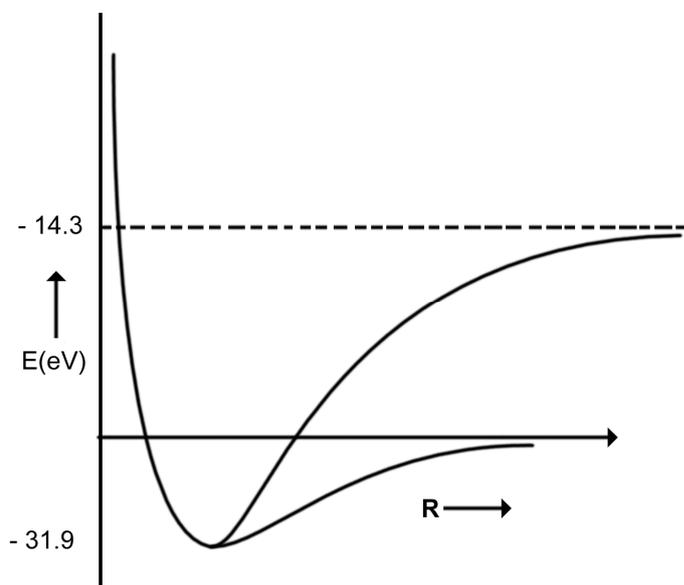
Энергия:

Радиус:

Молекула H_2 может диссоциировать по двум различным каналам:



Зависимость энергии (E) молекулы H_2 от межъядерного расстояния (R) приведена на графике. Энергия молекул дана в той же шкале, что и энергия атомов.



1.4 Укажите на графике, какому каналу диссоциации соответствует каждая кривая.

1.5 Определите значения (в эВ) энергии диссоциации (D_e) молекулы H_2 , соответствующие каждому каналу диссоциации.



1.6 Из приведенных данных рассчитайте изменение энергии для процесса $\text{H}^- \rightarrow \text{H} + \text{e}^-$.

Расчет:

$$\Delta E = \underline{\hspace{2cm}}$$

1.7 Ион H^- – двухэлектронная частица. Считая, что формула Бора применима для каждого электрона при замене заряда ядра Z на эффективный заряд Z_{eff} , рассчитайте Z_{eff} для H^- .

Расчет:

$$Z_{\text{eff}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

Задача 2. Органические красители

Окраску многих органических веществ можно оценить с помощью одномерной модели «электрон в ящике». Длина волны электрона λ , которая связана с его импульсом p соотношением де Бройля:

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

должна соответствовать ширине ящика l : на расстоянии l должно укладываться целое или полуцелое число длин волн.

2.1. Напишите выражение для длины волны электрона на n -м энергетическом уровне:

$$\lambda_n =$$

2.2. Электрон в ящике обладает только кинетической энергией: $E = mv^2 / 2$. Напишите выражение для энергии электрона на n -м уровне.

$$E_n =$$

2.3. Молекула содержит k электронов (k – четное число). Напишите выражение для наибольшей длины волны λ_{\max} в спектре поглощения этой молекулы (не путайте с длиной волны электрона – это разные величины, хотя обозначаются одинаково):

$$\lambda_{\max} =$$

2.4. Рассмотрим сопряженный полиен, содержащий N атомов углерода (N – четное). Среднюю длину связи С–С обозначим a . Ширину ящика примем равной сумме длин связей. Напишите выражение для наибольшей длины волны λ_{\max} в спектре поглощения полиена как функции N :

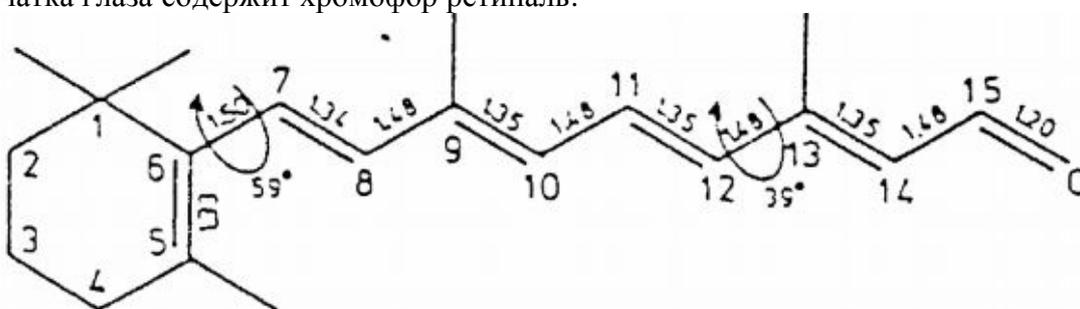
$$\lambda_{\max} =$$

2.5. При каком минимальном N наибольшая длина волны попадет в видимый диапазон (400 – 700 нм)? Примите $a = 0.142$ нм.

Расчет

$N_{\min} =$

Сетчатка глаза содержит хромофор ретиналь:



Фрагмент молекулы C7 – C12 плоский. Угол между связями C5-C6, C7-C8, C11-C12 и C13-C14 равен 39° . Согласно модели «частица в ящике» фрагмент C7 – C12 должен поглощать при 213 нм. На самом деле, ретиналь поглощает свет длиной волны 308 нм.

2.6. Используя информацию о строении молекулы, объясните, почему реальная длина волны поглощения больше теоретической:

2.7. В составе белка родопсина ретиналь поглощает вблизи 600 нм. Какие атомы ретиналя входят в состав плоской сопряженной системы благодаря белку? Докажите расчетом. Ширину ящика примите равной сумме длин связей между крайними атомами сопряженной системы.

Задача 3. Колебательные и вращательные спектры

3.1. Колебательная частота H^{35}Cl равна 2991 см^{-1} . Рассчитайте длину волны, соответствующую переходу $v = 2 \rightarrow v = 3$ в молекуле D^{37}Cl .

Атомные массы: $\text{H} = 1.0078$, $\text{D} = 2.0141$, $^{35}\text{Cl} = 34.9689$, $^{37}\text{Cl} = 36.9659$.

3.2. Вращательная постоянная H^{35}Cl равна 10.59 см^{-1} . Рассчитайте длины волны во вращательных спектрах излучения и поглощения, соответствующих переходам с $J = 3$ в молекуле D^{37}Cl .

3.3. Во вращательном спектре хлороводорода две соседние линии имеют длины волн 152.99 и 131.13 мкм . У какого из четырех стабильных изотопов хлороводорода снят этот спектр?

Ответы

- 1.1** Наибольшая длина волны соответствует наименьшей разности энергий, т.е. переходу $n = 2 \rightarrow n = 3$. Для He^+ (заряд ядра +2)

$$\frac{1}{\lambda} = 4R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \lambda = 164.11 \text{ нм.}$$

- 1.2** $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 2, 3, 4, \dots$

$$E = -hcR_H = -13.6 \text{ эВ.}$$

- 1.3** Энергия в данной модели прямо пропорциональна массе, а радиус обратно пропорционален массе:

$$\text{энергия основного состояния мюония} = -207 \times 13.6 = -2.82 \text{ кэВ;}$$

$$\text{радиус первой боровской орбиты мюония} = 0.53 / 207 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA.}$$

- 1.5** Мелкая кривая – первый канал (диссоциация на атомы), глубокая кривая – второй канал (диссоциация на ионы).

- 1.6** Первый канал: $D_e = 2 \times (-13.6) - (-31.9) = 4.7 \text{ эВ.}$

$$\text{Второй канал: } D_e = (-14.3) - (-31.9) = 17.6 \text{ эВ.}$$

- 1.7** Сродство к электрону: $E(\text{H}) - E(\text{H}^-) = -13.6 - (-14.3) = 0.7 \text{ эВ.}$

- 1.8** Энергия каждого электрона в H^- равна $13.6 Z_{\text{eff}}^2$. Для вылета обоих электронов требуется 14.3 эВ:

$$2 \times 13.6 Z_{\text{eff}}^2 = 14.3, \text{ откуда } Z_{\text{eff}} = 0.73.$$

2.1. $\lambda_n = \frac{2l}{n}$

2.2. $E_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}$

2.3. $\Delta E = E_{\frac{k}{2}+1} - E_{\frac{k}{2}} = \frac{h^2}{8ml^2} (k+1)$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8ml^2 c}{h(k+1)}$$

2.4. $k = N, \quad l = a(N-1)$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8ma^2 c (N-1)^2}{h (N+1)}$$

2.5. $N_{\text{min}} = 10.$

- 2.6.** Существует частичное сопряжение между системой C7 – C12 и двойными связями C5-C6 и C13-C14, поэтому ширина ящика увеличивается, и длина волны растет.

- 2.7.** Сопряженная система – от C5 до C15=O.

$$l = 1.534 \text{ нм, } k = 12, \lambda = 597 \text{ нм.}$$

3.1. $\omega \sim \mu^{-1/2}$. $\mu(\text{H}^{35}\text{Cl}) = 0.97957 \text{ a.e.m.}$, $\mu(\text{D}^{37}\text{Cl}) = 1.91003 \text{ a.e.m.}$
 $\omega(\text{D}^{37}\text{Cl}) = 2991 \cdot (0.97957 / 1.91003)^{1/2} = 2142 \text{ cm}^{-1}$.
 $\lambda = 1 / \omega = 4669 \text{ нм.}$

3.2. $B \sim \mu^{-1}$. $B(\text{D}^{37}\text{Cl}) = 10.59 \cdot 0.97957 / 1.91003 = 5.431 \text{ cm}^{-1}$.
 $\Delta E_{3 \rightarrow 4} = 20B - 12B = 43.448 \text{ cm}^{-1}$
 $\lambda_{3 \rightarrow 4} = 1 / 43.448 \text{ cm}^{-1} = 230.2 \text{ мкм}$
 $\Delta E_{3 \rightarrow 2} = 12B - 6B = 32.586 \text{ cm}^{-1}$
 $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 1 / 32.586 \text{ cm}^{-1} = 306.9 \text{ мкм}$

3.3. D^{35}Cl . ($\Delta E = 1/\lambda_1 - 1/\lambda_2 = 2B$, $B = 5.448 \text{ cm}^{-1}$).