

⁶ Dla wygody wprowadzimy dla heksatrienu i benzenu jednostkę energii $\frac{\hbar^2}{8mL^2}$.

Zakładamy tutaj, że długość heksatrienu jest równa obwodowi benzeno, ale cóż to jest w porównaniu z naszymi dawnymi grzechami!

2 elektrony π o energii $E_1 = 1$ będą opisywane⁶ przez funkcję $\Phi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi}{L} x$, dwa dalsze o energii $E_2 = 4$, przez funkcję $\Phi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi}{L} x$, a dwa ostatnie o energii $E_3 = 9$ — przez funkcję $\Phi_3 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{3\pi}{L} x$. Dla benzeno odpowiednie podwójnie obsadzone poziomy i opisujące je orbitale będą następujące: $E_0 = 0$, $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{L}}$; $E_1 = 4$, $\Phi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi}{L} x$ i $E_{-1} = E_1 = 4$; $\Phi_{-1} = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{2\pi}{L} x$.

Trwałość układu sprzężonych wiązań jest tym większa, im niższa jest energia elektronów π . Energia elektronów π w heksatrienu równa się

$$E_{\text{heks}} = 2 \cdot 1 + 2 \cdot 4 + 2 \cdot 9 = 28,$$

a w benzeno




$$E_{\text{benz}} = 2 \cdot 0 + 4 \cdot 4 = 16.$$

Przewidujemy więc znacznie większą trwałość układu sprzężonych wiązań benzeno niż heksatrienu. Jest to potwierdzone licznymi faktami doświadczalnymi, gdyż typowe reakcje heksatrienu polegają na rozerwaniu jednego z wiązań podwójnych, podczas gdy w tego typu reakcjach benzen zachowuje swój układ π -elektronowy.

Zróbmy jeszcze jedno porównanie tych dwóch molekuł. Obliczmy prawdopodobieństwo $P(x)dx$ znalezienia któregoś z elektronów π w przedziale dx długości molekuły:

$$\begin{aligned} P_{\text{heks}}(x)dx &= \frac{1}{6} (2\Phi_1^2(x) + 2\Phi_2^2(x) + 2\Phi_3^2(x))dx = \\ &= \frac{2}{3L} \left(\sin^2 \frac{\pi}{L} x + \sin^2 \frac{2\pi}{L} x + \sin^2 \frac{3\pi}{L} x \right) dx, \end{aligned}$$

$$P_{\text{benz}}(x)dx = \frac{1}{6} (2\Phi_0^2(x) + 2\Phi_1^2(x) + 2\Phi_{-1}^2(x))dx = \frac{1}{L} dx = \text{const} \cdot dx.$$

Otrzymałmy wynik, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu π w benzeno nie zależy od x — jest jednakowe na całym obwodzie! Zamiast więc rysować wiązanie podwójne tak:  należałoby to zrobić raczej tak:  lub tak: . Doświadczalne własności chemiczne zmusiły chemików do pisania tego drugiego wzoru. My otrzymałmy ten wynik teoretycznie w niezwykle prosty sposób.

Postarajcie się wykreślić $P_{\text{heks}}(x)$. Zobaczycie wtedy, że największe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu π jest tam, gdzie piszemy wiązanie podwójne (!), ale wcale niemałe prawdopodobieństwo jest również tam, gdzie tradycyjnie piszemy wiązanie pojedyncze! Mówimy, że elektrony π delokalizują się na całą molekułę.

Możecie teraz obliczać orbitale dla wielu molekuł, możecie liczyć prawdopodobieństwa znalezienia elektronu π w tych molekułach w stanie podstawowym (najniższe poziomy podwójnie obsadzone) lub w stanach wzbudzonych (inne obsadzenia), możecie porównywać energie wzbudzeń w łańcuchach i pierścieniach. Wasze wyniki będą najwyżej zgodne jakościowo z doświadczeniem. Nie dziwcie się temu i nie żądajcie zbyt wiele od teorii, która jest bardzo uproszczona, ale jednocześnie nadzwyczaj wygodna w praktycznych obliczeniach szacunkowych. Świat jest skomplikowany, ale główne zarysy jego budowy da się czasem przedstawić w sposób prosty.

Zadania



Redaguje mgr. Andrzej MAKOWSKI

M55. Udowodnić, że jeżeli n jest liczbą nieparzystą, to liczba $n^6 + 3n^4 + 7n^2 - 11$ jest podzielna przez 256. Rozwiązanie — na str. 16.

M56. Zbiór $1, 2, \dots, n$ ($n \geq 19$) podzielono na dwa niepuste podzbiory. Udowodnić, że przy każdym takim podziale można z nich wybrać po jednej liczbie w ten sposób, aby w rozwinięciu dziesiętnym każdej z tych liczb powtarzała się ta sama cyfra. Rozwiązanie — na str. 7.

M57. Na okręgu tak obrano punkty A, B, C i D , że $AB = BC = CD$; łamana $ABCD$ nie przecina się sama ze sobą. Niech BE będzie średnicą okręgu, F — punktem przecięcia prostej AD z prostą BE , a G — punktem przecięcia prostych AD i CE . Udowodnić, że $AB = AF$ i $FG = GD$. Rozwiązanie — na str. 12.

Redaguje dr Andrzej ZIEMIŃSKI

F19. Cztery identyczne baterie o sile elektromotorycznej E połączone według schematu pokazanego na rysunku. Jakie napięcie wykaże woltomierz o oporze R podłączony do punktów A i B ? Jak zmieni się to napięcie, jeżeli baterie między punktami AB i BC połączymy z przeciwnymi znakami niż na rysunku. Rozwiązanie — na str. 11.

