

Wykład 2

Wiązania kowalencyjne

Wiązanie kowalencyjne, w odróżnieniu od wiązania jonowego, zachodzi między elektrycznie obojętnymi atomami. Wiązanie kowalencyjne jest zjawiskiem kwantowym i dla tego aby powstało wiązanie kowalencyjne między dwoma atomami, muszą być spełnione dwa warunki:

- odległości między atomami muszą być na tyle małe, żeby mogło nastąpić częściowo zachodzenie na siebie powłok elektronowych (rys.2.1),
- atomy między którymi powstaje wiązanie kowalencyjne muszą mieć po jednym nie sparowanym elektronie, które tworzą wiązanie kowalencyjne.

Własności wiązania kowalencyjnego rozważmy na przykładzie najprostszej molekuly H_2 utworzonej z dwóch atomów wodoru. Rozwiązaniem równania Schrödingera dla cząsteczki wodoru H_2 zajmowali się Heitler i London w 1927 roku. Chociaż w tym przypadku ściśle analityczne rozwiązanie równania Schrödingera nie jest możliwe (mamy zagadnienie 4 ciał: dwa jądra (protony a i b) i dwa elektrony (1,2)) Heitler i London otrzymali następujący wzór na przybliżoną energię cząsteczki wodoru

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S}, \quad (2.1)$$

gdzie

$$H_{11} \equiv \iint \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\hat{H}\psi_a(1)\psi_b(2)dV_1dV_2, \quad (2.2)$$

$$H_{12} \equiv \iint \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\hat{H}\psi_a(2)\psi_b(1)dV_1dV_2, \quad (2.3)$$

$$S \equiv \iint \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\psi_a(2)\psi_b(1)dV_1dV_2. \quad (2.4)$$

We wzorach (2.2) i (2.3) \hat{H} jest operatorem energii (hamiltonianem) złożonym z energii kinetycznej elektronów; energii kulombowskiego odpychania dwóch elektronów i energii kulombowskiego przyciągania elektronów i jąder. Funkcje falowe ψ_a i ψ_b są odpowiednio rozwiązaniami równań Schrödingera dwóch atomów wodoru (atomu a i atomu b) znajdujących się na dużej (nieskończonej) odległości od siebie. Funkcje te są identyczne,

ale są centrowane odpowiednio na protonie a i na protonie b . $\psi_a(1)$ oznacza, że w stanie opisywanym przez funkcję falową ψ_a znajduje się elektron 1. Natomiast $\psi_a(2)$ oznacza, że w tym stanie znajduje się elektron 2.

Całka H_{11} nosi nazwę *całki kulombowskiej*, ponieważ określa ona energię oddziaływania kulombowskiego między elektronami i jądrami cząsteczki H_2 . Całką H_{12} nosi nazwę *całki wymiany*, ponieważ wartość tej całki jest tym większa, im większe jest nakładanie się na siebie elektronowych chmur sąsiednich atomów. Przy nakładaniu się na siebie elektronowych funkcji falowych ψ_a i ψ_b elektrony 1 i 2 mogą przechodzić ze stanu ψ_a do stanu ψ_b i odwrotnie. Zachodzi jakby wymiana elektronami dwóch atomów wodoru tworzących cząsteczkę H_2 . Całka S nazywa się *całką nakrywania*, gdyż wartość tej całki, tak samo jak wartość całki wymiany zależy od stopnia nakładania się na siebie funkcji falowych atomów a i b .

Znak plus we wzorze (2.1) odnosi się do stanu S opisywanego przez funkcję falową

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] . \quad (2.5)$$

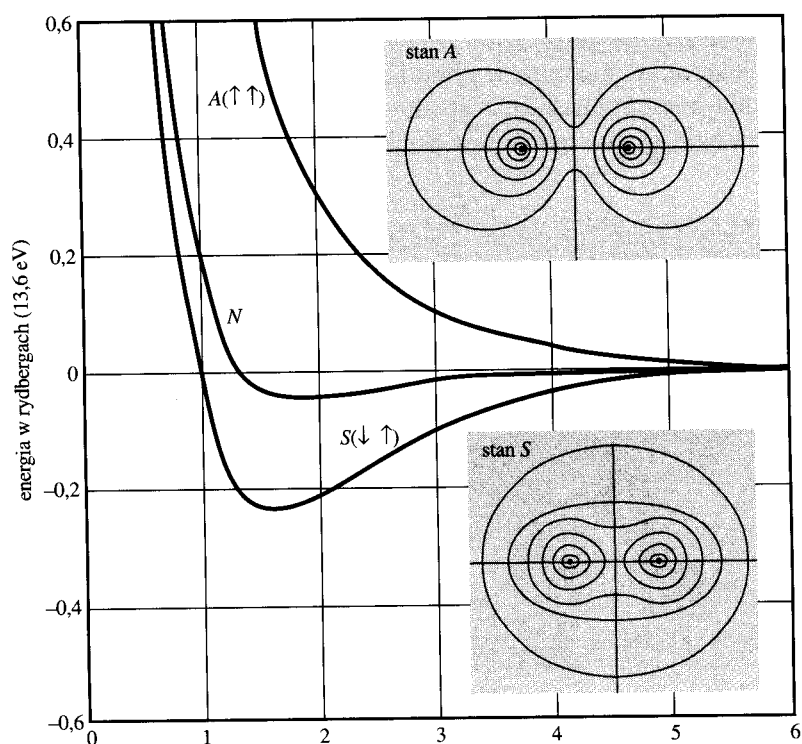
Znak minus we wzorze (2.1) odnosi się do stanu A opisywanego przez funkcję falową

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] . \quad (2.6)$$

Wszystkie całki występujące we wzorze (2.1) można obliczyć w funkcji odległości między atomami, jeżeli wziąć jako funkcję ψ_a i ψ_b podstawowe funkcje atomów wodoru $\psi(1s)$. Wynik takich obliczeń jest przedstawiony na rys.2.1.

Z wykresów, przedstawionych na rys.2.1 wynika, że stanowi S odpowiada krzywa, która wykazuje minimum, charakterystyczne dla każdego wiązania chemicznego. Głębokość tego minimum jest miarą energii wiązania molekuly H_2 . Krzywa, odpowiadająca stanowi A nie wykazuje żadnego minimum, wobec tego w stanie A nie może powstać długotrwała cząsteczka H_2 . Dla stanu S , jak widać z rys.2.1, gęstość ładunku ujemnego między jądrami atomów wodoru jest znacznie większa niż poza tym obszarem. Właśnie nadmiar ładunku ujemnego między protonami (jądrami atomów wodoru) w stanie S powoduje, że zachodzi "przyciąganie" dodatnie naładowanych protonów. W stanie równowagi siła wiązania

kowalencyjnego kompensuje siłę odpychania Coulomba dwóch protonów. Dla stanu A gęstość ładunku ujemnego między jądrami atomów wodoru jest znacznie mniejsze niż poza tym obszarem. A zatem, w tym przypadku wiązanie chemiczne między dwoma atomami wodoru nie powstaje.



Rys.2.1. Energia cząsteczki H_2 . Odległość między atomami jest liczona w jednostkach $a = 0,53 \text{ \AA}$

Elektrony, jak wiadomo, posiadają własny moment pędu – spin $I = 1/2\hbar$. Zatem całkowita funkcja falowa układu dwóch elektronów w cząsteczce wodoru musi być iloczynem czynnika przestrzennego $\Psi_{A,S}(1,2)$ i czynnika spinowego $\sigma(1,2)$

$$\Phi(1,2) = \Psi(1,2) \cdot \sigma(1,2) \quad (2.7)$$

Zgodnie z zasadą Pauliego całkowita funkcja układu dwóch elektronów (fermionów) powinna być antysymetryczna względem permutacji (zamiany) dwóch elektronów, czyli przy zamianie elektronu 1 na elektron 2, a elektronu 2 na elektron 1 musi zachodzić

$$\Phi(1,2) = -\Phi(2,1) \quad (2.8)$$

Ze wzorów (2.5) wynika, że funkcja $\Psi_S(1,2)$ jest symetryczna względem zamiany przestrzennych współrzędnych dwóch elektronów ($1 \rightarrow 2$ i $2 \rightarrow 1$), a zatem funkcja spinowa

$\sigma(1,2)$ musi być antysymetryczna względem permutacji spinów dwóch elektronów. Można wykazać, że funkcję $\sigma_A(1,2)$ symbolicznie można zapisać w postaci

$$\sigma_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((\uparrow_1 \downarrow_2) - (\downarrow_1 \uparrow_2) \right). \quad (2.9)$$

Tu $(\uparrow_1 \downarrow_2)$ oznacza, że spin pierwszego elektronu jest zorientowany „do góry”, a spin drugiego elektronu jest zorientowany „w dół”.

Natomiast ze wzoru (2.6) wynika, że funkcja $\Psi_A(1,2)$ jest antysymetryczna względem zamiany przestrzennych współrzędnych dwóch elektronów ($1 \rightarrow 2$ i $2 \rightarrow 1$), a zatem funkcja spinowa $\sigma(1,2)$ musi być symetryczna względem permutacji spinów dwóch elektronów. Można wykazać, że z czterech możliwych orientacji spinów dwóch elektronów $((\uparrow_1 \uparrow_2), (\uparrow_1 \downarrow_2), (\downarrow_1 \uparrow_2), (\downarrow_1 \downarrow_2))$ symetrycznemu stanowi spinowemu odpowiadają trzy funkcje $\sigma_s(1,2)$, które symbolicznie można zapisać w postaci

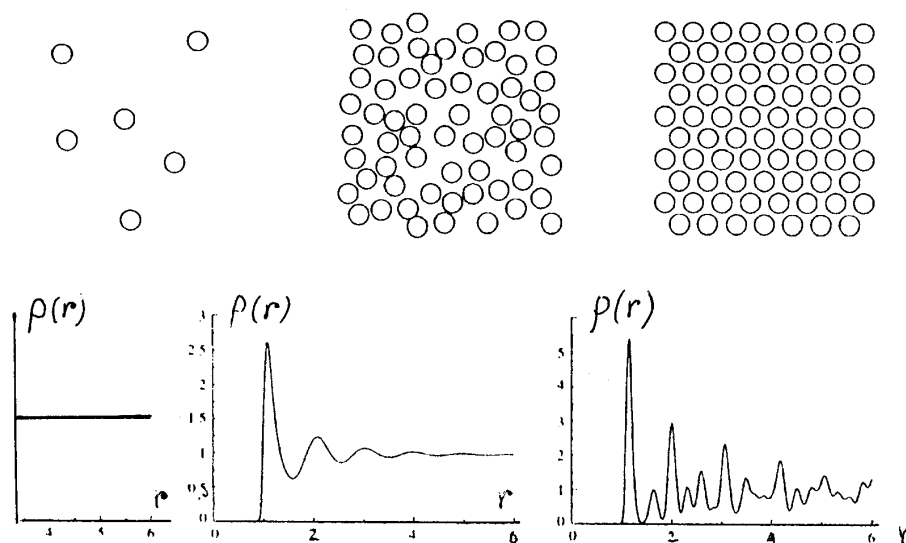
$$\begin{aligned} \sigma_s(\sum S_i = 1) &= (\uparrow_1 \uparrow_2), \\ \sigma_s(\sum S_i = 0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left((\uparrow_1 \downarrow_2) + (\downarrow_1 \uparrow_2) \right), \\ \sigma_s(\sum S_i = -1) &= (\downarrow_1 \downarrow_2). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Z powyższych rozważań wynika, że wiązanie kowalencyjne między dwoma atomami powstaje w wyniku utworzenia się kolektywizowanej pary elektronów o przeciwnie skierowanych spinach. Warto też podkreślić, że wiązanie kowalencyjne cechuje silna kierunkowość, ponieważ wiązanie będzie tym mocniejsze im większe jest nakładanie się na siebie elektronowych chmur sąsiednich atomów.

Ciecze

Z doświadczeń wiemy, że w procesie topienia większości ciał stałych objętość cieczy wzrasta nieznacznie ($\sim 10\%$) w porównaniu z objętością ciała stałego. Ten fakt świadczy o tym, że w cieczy przestrzenne rozmieszczenie cząsteczek jest podobne do ich „upakowania” w ciele stałym, a ciecz powstaje z ciała stałego wskutek rozerwania wiązań chemicznych i pojawienia mikroskopowych luk (dziur). Takie dziury powstają wskutek tego, że przy zwiększeniu temperatury ciała stałego energia kinetyczna cząsteczek zaczyna osiągać wartości wystarczające dla tego, żeby wyjść za przedziały powierzchni ciała stałego. Liczba

powstających w taki sposób dziur (wakansów) w ciele stałym rośnie z temperaturą i w temperaturze topnienia osiąga takiej wartości, że zachodzi „rozerwanie” ciała stałego w różnych miejscach. W miejscach rozerwania w ciele ciekłym i powstają mikroskopowe luki, które wskutek dużej ruchliwości pozostałych od ciała stałego „kawałków” samorzutnie znikają w jednych miejscach i jednocześnie pojawiają się w innych. Tym właśnie uwarunkowana jest ważna właściwość cieczy – *płynność* cieczy. Istnienie w ciele ciekłym dużej liczby wakansów tłumaczy również ten fakt, że w cieczy istnieje tylko uporządkowanie bliskiego zasięgu.



Rys.2.2. Zależności lokalnej gęstości $\rho(r)$ dla gazu (z lewej strony); cieczy (w środku) i ciała stałego (z prawej strony). Odległość r mierzona jest w jednostkach a .

Założenie o tym, że w ciekłym ciele istnieje uporządkowanie bliskiego zasięgu znajduje doświadczalne potwierdzenie w eksperymentach związanych z rozpraszaniem „ciepłych” promieni Rentgena, oraz w symulacjach komputerowych. W doświadczeniu z rentgenowskimi promieniami jest mierzone natężenie rozproszonego promieniowania w zależności od częstości rozproszonych promieni. W symulacjach komputerowych jest liczona bezpośrednio zależność lokalnej gęstości $\rho(r)$ dookoła wybranej molekuly od odległości r od cząsteczki. W cieczach położenia sąsiednich molekuł dookoła danej molekuly są skorelowane (porządek bliskiego zasięgu), co powoduje modulację lokalnej gęstości $\rho(r)$ nawet na odległości kilku średnic molekuly (a). Maksima na krzywej $\rho(r)$ (rys.2.2) odpowiadają „skupiskom” cząsteczek wokół wybranej molekuly.

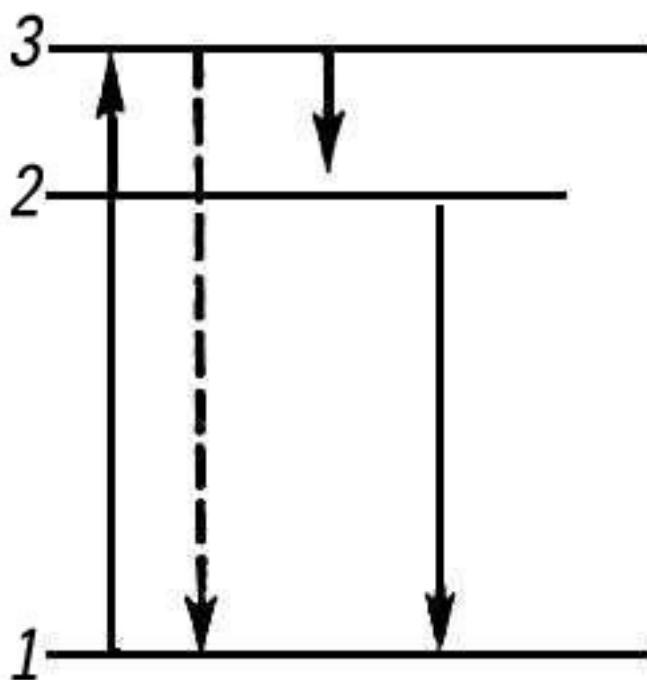
Luminescencja

Promieniowanie elektromagnetyczne wysyłane przez ogrzane (do pewnej temperatury) ciała nazywamy *promieniowaniem termicznym*. Wszystkie ciała *emitują* takie promieniowanie do otoczenia, a także z tego otoczenia je *absorbują*. Promieniowanie termiczne jest promieniowaniem równowagowym (ilość emitowanej energii jest równa ilości zaabsorbowanej promienistej energii) i zależy od temperatury ogrzanego ciała. Dla tego, żeby promieniowanie termiczne można było zaobserwować w widzialnym zakresie, temperatura ciała musi osiągać kilkadziesiąt albo tysiące stopni. Promieniowanie termiczne ciała występuje zawsze jako tło w stosunku do innego wtórnego promieniowania pochodzącego, na przykład, od rozpraszania padającego na ciało światła. Do takiego wtórnego promieniowania należy również luminescencja. *Luminescencją* (prawie dosłownie z języka łacińskiego oznaczające światło o słabym działaniu) nazywamy emisję światła o natężeniu większym od natężenia promieniowania termicznego. Promieniowanie luminescencyjne jest promieniowaniem *nierównowagowym*, związanym z wzbudzeniem atomów, cząsteczek lub jonów (*centrów luminescencji*) zewnętrznym źródłem (polem elektromagnetycznym, wiązką elektronów, mechanicznym naprężeniem itd.). W odróżnieniu od termicznego promieniowania luminescencja może zachodzić przy dowolnej temperaturze ciała. Z tego powodu luminescencyjne promieniowanie nazywają „zimnym” promieniowaniem. Główną charakterystyką luminescencji, odróżniającej ją od innych wtórnych wyemitowanych przez ciało promieni (wskutek rozpraszania światła na przykład) jest to, że przy luminescencji istnieje skończony czasowy interwał (znacznie większy niż okres fali świetlnej) między czasem absorpcji i czasem emitowania fali elektromagnetycznej. W ten czasowy interwał z wzbudzoną molekułą zachodzą różne procesy (na przykład bezpromieniste przejścia na inne poziomy molekuly) wskutek czego między fazami zaabsorbowanego i emitowanego później światła nie istnieje żadna korelacja. Obecnie pojęcie luminescencji dotyczy nie tylko promieniowania w zakresie widzialnym. Luminescencją nazywają też promieniowanie o długościach fal z zakresów podczerwieni i z zakresu nadfioletu.

W przyrodzie często spotykamy luminescencyjne świecenie. Świecenie pochodzące od zorzy północnej, świecenie niektórych owadów, minerałów, świecenie pochodzące od zgniłego drzewa itd. były wiadome od starożytnych czasów.

W zależności od sposobu wzbudzenia molekuł rozróżniają: fotoluminescencję (wzbudzenie promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu widzialnego lub

ultrafioletowego); elektroluminescencję (wzbudzenie polem elektrycznym); radioluminescencję (wzbudzenie γ promieniami); jonoluminescencję (wzbudzenie wiązką jonów); katodoluminescencję (wzbudzenie wiązką elektronów) ; chemiluminescencje (wzbudzenie cząsteczek zachodzi wskutek reakcji chemicznej) itd.



Rys.2.3. Schemat przejść spektroskopowych przy elementarnym procesie luminescencji: 1 - podstawowy poziom energetyczny; 2 —poziom z którego zachodzi emisja światła; 3 — poziom wzbudzonego stanu cząsteczki.

Elementarny akt w luminescencji zawiera: 1) absorpcję energii i przejście cząsteczki ze stanu podstawowego 1 w stan wzbudzony 3; 2) bezpromieniste przejście cząsteczki ze stanu 3 do stanu 2; 3) emitowanie promieniowania przy przejściu cząsteczki ze stanu 2 do stanu 1. W niektórych nielicznych przypadkach (gazy zawierające *Hg, Cd, Na* i inne atomy) luminescencja następuje wskutek przejścia ze stanu 3 do stanu 1. Taka luminescencja nosi nazwę *luminescencji rezonansowej*. W większości przypadków jednak prawdopodobieństwo przejścia cząsteczki z poziomu 3 do poziomu 2 jest większe niż prawdopodobieństwo przejścia do poziomu 1. Przy przejściu na poziom 2 energia $(E_3 - E_2)$ przechodzi w ciepło (zachodzi wzbudzenie drgań atomów w cząsteczce albo w ciele). A zatem częstość emitowanego promieniowania luminescencyjnego $\nu_{lum} = (E_2 - E_1)/h$ będzie mniejsza niż częstość zaobserwowanego promieniowania $\nu_{abs} = (E_3 - E_1)/h$. Ta reguła $\nu_{abs} > \nu_{lum}$ nosi

nazwę *prawa Stokesa*. W nielicznych przypadkach możliwe jest, że $\nu_{abs} < \nu_{lum}$. „Antystokesowa” luminescencja obserwuje się wtedy, kiedy poziom E_2 znajduje się wyżej poziomu E_3 i cząsteczka po wzbudzeniu światłem o częstości $\nu_{abs} = (E_3 - E_1)/h$ przechodzi na wyższy poziom 2 wskutek absorpcji oscylacyjnej energii molekuly. Energia emitowanego kwanta światła o częstości $\nu_{lum} = (E_2 - E_1)/h$ będzie w tym przypadku większa niż energia zaabsorbowanego kwanta światła.

W ogólnym przypadku poziom E_2 z którego zachodzi emisja światła (luminescencja) może być poziomem innej cząsteczki. Luminescencja nazywa się *spontaniczną*, jeżeli poziom 2 jest poziomem absorbującego atomu.

Proces luminescencji w różnych substancjach różni się głównie mechanizmem przejścia wzbudzonej cząsteczki z poziomu 3 na poziom 2. Przekazanie energii innym cząsteczkom może zachodzić przy zderzeniu wzbudzonej cząsteczki z niewzbudzoną cząsteczką albo za pomocą zwiększenia energii drgań molekuł, która idzie na zwiększenie cieplnej energii ciała. W przewodnikach albo półprzewodnikach ważną rolę odgrywają oddziaływania wzbudzonych cząsteczek z elektronami przewodnictwa, dziurami.

Badanie widma, kinetyki promieniowania luminescencyjnego daje możliwość otrzymać ważną informację o poziomach energetycznych molekuł, ich przestrzennej budowie, procesach przekazu energii itd.

Prawo Bugera-Lamberta-Beera

Ilościowo zależność między natężeniem I_0 światła padającego na ciało a natężeniem I światła wychodzącego po drugiej stronie tego ciała określa *prawo Bugera-Lamberta* :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d} , \quad (2.11)$$

gdzie μ - współczynnik absorpcji charakterystyczny dla danej substancji, d - grubość warstwy, przez którą przeszło światło.

Dla roztworów (szczególnie dla roztworów barwnych) można stosować prawo *Beera*, zgodnie z którym współczynnik absorpcji μ jest wprost proporcjonalny do stężenia roztworu c , czyli:

$$\mu = \varepsilon(\nu) \cdot c , \quad (2.12)$$

gdzie współczynnik ε jest tzw. *molowym współczynnikiem* ekstynkcji. Współczynnik molowy ekstynkcji zależy od częstości padającego światła. Po podstawieniu (2.12) do (2.11) otrzymujemy *prawo Bugera-Lamberta-Beera* w postaci:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d} ,$$

W praktyce, zamiast współczynnika absorpcji ε używają wielkość zwaną *ekstynkcją* (lub *gęstością optyczną*), którą określa wzór:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \mu \cdot d \cdot \log(e) = 0.43 \cdot \varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d .$$

Miarą całkowitego natężenia przejścia jest całka, zwana *integralnym współczynnikiem absorpcji*

$$E_{\infty} = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(\bar{\nu}) \cdot d\bar{\nu} ,$$

gdzie $\bar{\nu} = 1/\lambda$ jest *liczba falowa*.

Informację o tym, jaką ilość światła przepuściła dana substancja określa wielkość zwana *transmisją* (lub *przepuszczalnością*). Transmisję określa wzór:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% .$$

Łatwo sprawdzić, że między ekstynkcją a transmisją zachodzi związek:

$$E = \log \frac{100}{T} = 2 - \log T .$$

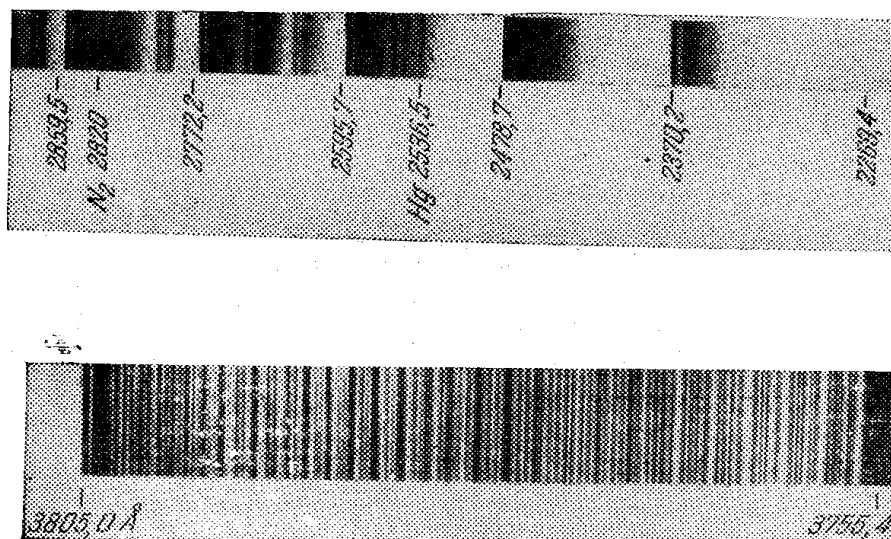
Zarówno ekstynkcja jak i transmisja dla danej substancji zależy od długości fali padającego na nią światła. Pomiar transmisji i ekstynkcji wykonują za pomocą tak zwanych kolorymetrów, które oświetlają badaną substancję monochromatyczną (jednobarwną) wiązką światła i porównują jej natężenie przed i po przejściu przez substancję.

Widma molekuł

Widma molekularne (zależności natężenia emitowanego (lub absorbowanego) światła od częstości promieniowania), w odróżnieniu od widm atomowych, składają się z szerokich pasm (rys.2.4). Z tego względu widma cząsteczkowe nazywamy *widmami pasmowymi*.

Analiza widm molekularnych wykazała, że składają się one z kilku grup pasm. Przy zastosowaniu spektrometrów o dużej zdolności rozdzielczej okazuje się, że każde pasmo jest utworzone z leżących blisko siebie linii widmowych (rys.2.4). Różnica między widmami molekularnymi i atomowymi związana jest z tym, że w molekuole oprócz ruchu elektronów dookoła dodatnie naładowanych jąder możliwe są dodatkowe ruchy, które nie mogą istnieć w atomach. Są to:

- drgania jąder atomów tworzących molekułę około swoich położenia równowagowych w cząsteczce;
- rotacja molekuly jako całości.



Rys.2.4. Przykład widma molekularnego. Na dole część widma molekularnego otrzymanego przy zastosowaniu spektrometru o dużej zdolności rozdzielczej

Max Born i J.R.Oppenheimer udowodnili po raz pierwszy, że ze względu na dużą różnicę mas jąder i elektronów ruch jąder atomowych jest bardzo powolny w porównaniu z ruchem elektronów a całkowitą energię cząsteczki można w dobrym przybliżeniu przedstawić jako sumę energii ruchu elektronów E_{el} w polu potencjału wytwarzanego przez nieruchome jądra, energii ruchu oscylacyjnego jąder molekuly, wokół ich położenia równowagi E_{osc} oraz energii ruchu obrotowego cząsteczki jako całości E_{rot} :

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot} . \quad (2.13)$$

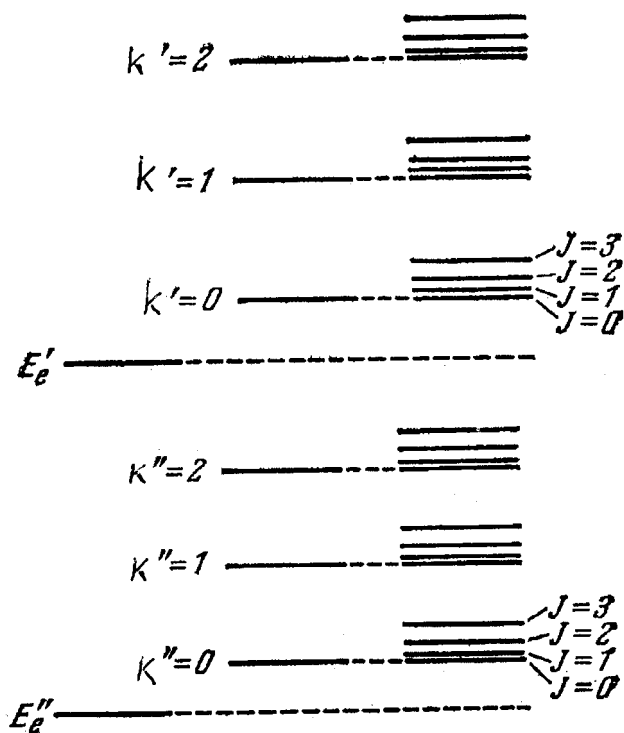
Zgodnie z oszacowaniami przeprowadzonymi przez M.Borna i J.Oppenheimera stosunki między sobą różnych składników we wzorze (2.13) są równe

$$E_{el} : E_{osc} : E_{rot} \approx 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} , \quad (2.14)$$

gdzie m jest masą elektronu, a M jest masą jądra.

Zakładając, iż $m/M \approx 10^{-6}$ ze wzoru (2.14) otrzymujemy

$$E_{el} : E_{osc} : E_{rot} \approx 1 : 10^{-3} : 10^{-6} . \quad (2.15)$$



Rys.2.5. Poziomy energetyczne cząsteczki elektronowe, oscylacyjne i rotacyjne

Tak duża różnica energii poszczególnych ruchów cząsteczki dają możliwość rozważać każdy z tych ruchów niezależnie od pozostałych. Przybliżenie to nazywa się *adiabatycznym* przybliżeniem (albo przybliżeniem *Borna-Oppenheimera*).

Zgodnie z (2.13) częstość fotonu ν emitowanego przez molekułę określa wzór

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_{el}}{h} + \frac{\Delta E_{osc}}{h} + \frac{\Delta E_{rot}}{h} , \quad (2.16)$$

gdzie ΔE_{el} jest zmianą energii elektronowej cząsteczki; ΔE_{osc} - zmiana energii oscylacyjnej molekuly; ΔE_{rot} określa zmiany energii rotacyjnej cząsteczki.

Zadania do Wykładu 2

2.1. Zgodnie z zasadą kierunkowości wiązania przy tworzeniu wiązania chemicznego atomy rozmieszczają się w przestrzeni w taki sposób aby przekrywanie powłok elektronowych atomów było maksymalnym. Zastosowanie tej zasady daje możliwość w sposób prosty znaleźć budowę przestrzenną molekuł.

Stosując tą metodę znaleźć przestrzenną budowę: a) molekuly wody H_2O , która jest zbudowana z atomu tlenu (konfiguracja elektronowa - $1s^2 2s^2 2p^4$) i dwóch atomów wodoru; b) molekuly amoniaku NH_3 , która jest zbudowana z atomu azotu (konfiguracja elektronowa - $1s^2 2s^2 2p^3$) i trzech atomów wodoru.

2.2. Światło o długości fali 256 nm przechodzi przez kuetę grubości 2 mm zawierającą roztwór benzenu $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Intensywność światła jest zredukowana o 48% wartości początkowej. Obliczyć ekstynkcję oraz molowy współczynnik absorpcji dla tej długości fali.

2.3. Gdy człowiek znajduje się na dużej głębokości on widzi ciemny „świat”. Zakładając, że średni współczynnik ekstynkcji morskiej wody w zakresie widzialnym jest równy $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ obliczyć głębokość do której będzie docierało: a) połowa intensywności światła, która istnieje na powierzchni morza; b) jedna dziesiąta tej intensywności.

2.4. Dla wielu cząsteczek pasmo absorpcji w roztworze ma szerokość (szerokość jest określona jako odległość między punktami dla których $\varepsilon = \varepsilon_{\max} / 2$) około 5000 cm^{-1} . Zakładając, że zależność $\varepsilon(\bar{\nu})$ można przedstawić w postaci trójkąta równoramiennego, znaleźć integralny współczynnik absorpcji dla pasma z: a) $\varepsilon_{\max} \approx 10^4 \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$, b) $\varepsilon_{\max} \approx 4 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$.

2.5. Z doświadczeń wiadomo, że elektryczny moment dipolowy cząsteczki CO_2 jest równy zero, a moment dipolowy cząsteczki H_2O jest różny od zero. Jak możemy wytłumaczyć tą różnicę i co na tej podstawie możemy powiedzieć o kształcie cząsteczek CO_2 i H_2O ?

2.6. Z rozwiązania zadania 2.1 wynika, że molekuła wody ma kształt trójkąta równoramiennego. Zakładając, że ładunki elektryczne znajdują się w wierzchołkach tego trójkąta a kąt $\angle HOH = 90^\circ$ oszacować moment dipolowy cząsteczki H_2O . (Doświadczalny moment dipolowy molekuły wody wynosi 1.85 D, gdzie 1 debaj jest równy $1D = 3,3356 \cdot 10^{-30} C \cdot m$).

2.7. W cząsteczce dichloroetylenu ($CHCl - CHCl$) wszystkie atomy znajdują się w jednej płaszczyźnie. Istnieją dwa izomery cząsteczki dichloroetylenu: izomer "trans" z zerowym momentem dipolowym (rysunek z prawej strony) i izomer „cis” z niezerowym momentem dipolowym (rysunek z lewej strony). Wyłumaczyć tą różnice w momentach dipolowych.

