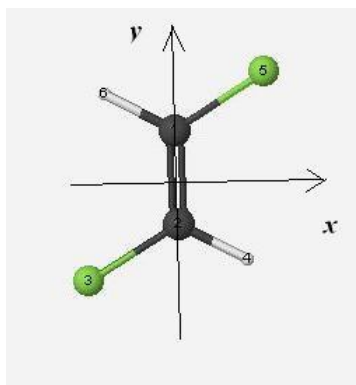


1. (24 pkt.) Naskicować diagram poziomów energetycznych, ilustrujący powstawanie orbitali molekularnych z orbitali atomowych dla jonów molekularnych C_2^- oraz CH^- . Proszę przyjąć, że każdy orbital molekularny wiążący i antywiązący jest kombinacją liniową tylko dwóch orbitali atomowych. Dla atomu węgla energie orbitalne mają następujące wartości (w hartree): $\epsilon_{1s} = -11,34634$, $\epsilon_{2s} = -0,82976$, $\epsilon_{2p} = -0,43923$. Przypisać każdemu z orbitali molekularnych symbol, określający jego symetrię. Zaznaczyć na diagramie rozmieszczenie elektronów dla stanu podstawowego jonów C_2^- i CH^- . Podać konfigurację dla stanu podstawowego C_2^- i obliczyć rząd wiązania dla tego jonu molekularnego. Naskicować kontur najniższego niezajętego (czyli bez żadnych elektronów) orbitalu molekularnego dla każdego z jonów molekularnych C_2^- i CH^- . Określić term podstawowy dla C_2^- i dla CH^- . Podać pełne oznaczenia termów molekularnych (włącznie ze znakami + i -, jeśli dla danego termu są one stosowane).
2. (8 pkt.) Cząsteczce *trans*-1,2-difluoroetenu CH_2F_2 odpowiada grupa symetrii C_{2h} . Na poniższym rysunku oś z jest prostopadła do płaszczyzny cząsteczki i zwrócona w stronę obserwatora (atomy ponumerowano: 1-C, 2-C, 3-F, 4-H, 5-F, 6-H).

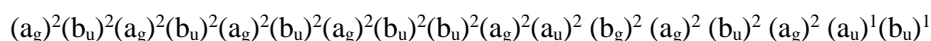


C_{2h}	E	$C_2(z)$	$\sigma_h(xy)$	i
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	-1	1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	1	-1

W zamieszczonej powyżej tabeli podano, jakie symbole przyporządkowane są funkcjom w zależności od ich zachowania się pod wpływem różnych operacji symetrii grupy C_{2h} , przy czym symbol C_2 oznacza obrót o 180° wokół osi wskazanej w nawiasie, σ_h oznacza odbicie w płaszczyźnie wskazanej w nawiasie, i – inwersję, czyli przekształcenie przez środek symetrii, a E – tożsamość (czyli brak jakiegokolwiek przekształcenia); 1 oznacza, że funkcja nie

zmienia się, a -1, że funkcja zmienia znak pod wpływem danej operacji symetrii. Określić symetrię orbitalu χ , który jest kombinacją liniową sumy orbitali $2p_y$ atomów fluoru i sumy orbitali $2p_y$ atomów węgla, czyli $\chi = a [2p_y(F_3) + 2p_y(F_5)] + b [2p_y(C_1) + 2p_y(C_2)]$, gdzie a i b to jakieś liczby.

Podać symbole dwóch (różniących się multipletowością) termów dla stanu wzbudzonego *trans*-1,2-difluoroetenu CH_2F_2 o konfiguracji:



3. (8 pkt.) Naszkicować kontury wszystkich orbitali $3d$ atomu wodoru. Wyjaśnić, w jaki sposób można otrzymać kontur orbitalu i co oznaczają znaki na konturach orbitali. Dla jednego (wybranego) orbitalu $3d$ atomu wodoru podać, jakie są wartości (w jednostkach atomowych) całkowitej energii, kwadratu momentu pędu i składowej L_z momentu pędu dla atomu wodoru w stanie opisywanym przez ten orbital.
4. (8 pkt.) Wyjaśnić, co stanie się w zewnętrznym jednorodnym polu magnetycznym z podstawowym poziomem energetycznym atomu węgla $^{12}_6C$, a co z poziomem energetycznym odpowiadającym singletowemu stanowi wzbudzonemu atomu baru o konfiguracji $^{136}_{56}Ba:[Xe]6s^16p^1$. (*Wskazówka: najpierw trzeba określić term i poziom energetyczny dla każdego z atomów*). Odpowiedź uzasadnić.
5. (14 pkt.) Omówić rozwiązania równania Schrödingera dla rotatora sztywnego. *Wskazówki: a) wyjaśnić, jaki układ nazywany jest rotatorem sztywnym; b) podać wyrażenie na energię dla tego układu; c) określić, od jakich współrzędnych i od jakich liczb kwantowych zależą funkcje falowe, będące rozwiązaniami równania Schrödingera dla rotatora sztywnego; d) wymienić dwa operatory kwantowomechaniczne (inne niż operator energii całkowitej), których funkcjami własnymi są funkcje falowe, opisujące stany rotatora sztywnego o określonej energii i podać, jakie są wartości własne tych operatorów; e) wyjaśnić, jaka jest krotność degeneracji poziomów energetycznych rotatora sztywnego i dlaczego. Proszę objaśnić wszystkie stosowane symbole.*
6. (12 pkt.) Wiedząc, że energia dysocjacji cząsteczki deuteru D_2 wynosi 443,44 kJ/mol, a energia dysocjacji cząsteczki trytu T_2 wynosi 446,74 kJ/mol obliczyć, jaką wartość ma energia dysocjacji cząsteczki wodoru H_2 . Deuter i tryt są izotopami wodoru: $D = {}^2_1H$, $T = {}^3_1H$. Przyjając, że przy obliczaniu energii dysocjacji cząsteczek deuteru i trytu korzystano z przybliżenia Borna-Oppenheimera oraz przybliżenia oscylatora harmonicznego i że takie same przybliżenia należy wykorzystać w obliczeniach dla H_2 . *Wskazówka: należy wyrazić energię drgań zerowych (w przybliżeniu oscylatora harmonicznego) dla każdej z cząsteczek D_2 i T_2 jako odpowiedni ułamek energii drgań zerowych cząsteczki wodoru, a następnie wyznaczyć energię drgań zerowych cząsteczki wodoru z różnicy energii dysocjacji cząsteczek deuteru i*

trytu. Należy przyjąć, że masa deuteru $m_D = 2m_H$, a masa trytu $m_T = 3m_H$, gdzie m_H oznacza masę wodoru.

7. (6 pkt.) Orbitale uzyskane metodą Hückla dla cząsteczki butadienu mają postać:

$$\psi_i = 0,372 \chi_1 + 0,602 \chi_2 + 0,602 \chi_3 + 0,372 \chi_4$$

$$\psi_j = 0,372 \chi_1 - 0,602 \chi_2 + 0,602 \chi_3 - 0,372 \chi_4$$

$$\psi_k = 0,602 \chi_1 + 0,372 \chi_2 - 0,372 \chi_3 - 0,602 \chi_4$$

$$\psi_l = 0,602 \chi_1 - 0,372 \chi_2 - 0,372 \chi_3 + 0,602 \chi_4$$

gdzie χ_n oznacza orbital $2p_z$ atomu węgla n , prostopadły do płaszczyzny cząsteczki.

Orbitalowi ψ_i odpowiada energia orbitalna $\varepsilon_i = \alpha + 1,618\beta$, orbitalowi ψ_j - energia orbitalna $\varepsilon_j = \alpha - 1,618\beta$, orbitalowi ψ_k - energia orbitalna $\varepsilon_k = \alpha + 0,618\beta$, orbitalowi ψ_l - energia orbitalna $\varepsilon_l = \alpha - 0,618\beta$, gdzie α i β oznaczają liczby o wartościach ujemnych.

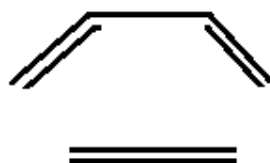
Orbitale uzyskane metodą Hückla dla cząsteczki etenu mają postać:

$$\psi_1 = 0,707\chi_1 + 0,707 \chi_2$$

$$\psi_2 = 0,707 \chi_1 - 0,707 \chi_2$$

przy czym orbitalowi ψ_1 odpowiada energia orbitalna $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$, a orbitalowi ψ_2 odpowiada energia orbitalna $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$.

Uporządkować orbitale molekularne butadienu i etenu według wzrastającej energii orbitalnej. Wskazać najwyższy obsadzony orbital (HOMO) butadienu oraz najniższy nieobsadzony orbitalu (LUMO) etenu, a następnie rozważając graficzne przedstawienia tych orbitali jako kombinacji liniowych orbitali $2p_z$ atomów węgla na schemacie poniżej, wyjaśnić, czy możliwa jest termiczna reakcja cykloaddycji butadienu i etenu (prowadząca do powstania cykloheksenu).



8. (9 pkt.) Rozkład ładunku elektrycznego w atomie lub cząsteczce chemicznej może być scharakteryzowany przez podanie *najniższego nieznikającego momentu multipolowego* (2^l -polowego). Gdy $l = 0$, to wspomniany moment multipolowy odpowiada (NIEZEROWEMU) wypadkowemu ładunkowi elektrycznemu (monopolowi), gdy $l = 1$, to odpowiada dipolowi, gdy $l = 2$, to odpowiada kwadrupolowi, itd. Kiedy dwa układy zamkniętopowłokowe A i B znajdują się w dużej odległości R od siebie, to ich energia oddziaływania (suma składowej elektrostatycznej E_{elst} , indukcyjnej E_{ind} , oraz dyspersyjnej E_{dysp}) daje się wyrazić przez człony postaci $C_n R^{-n}$, gdzie n przyjmuje wartości całkowite.

Gdy wartości l dla najniższych nieznikających momentów multipolowych układów A i B równe są, odpowiednio, l_A i l_B , to:

- energia elektrostatyczna zmienia się jak $E_{\text{elst}} \sim R^{-(l_A+l_B+1)}$,
- energia indukcyjna zmienia się jak $E_{\text{ind}} \sim R^{-(2l_x+4)}$ (gdzie l_x oznacza mniejszą z liczb l_A i l_B).

Dla układów wymienionych w tabeli I proszę podać, jak zmieniają się dla dużych odległości R wymienione składowe energii oddziaływania (trzeba podać zależność R^{-n} , określając liczbową wartość n dla każdego przypadku) i jaki mają znak (+, - albo +/-, jeśli mogą być zarówno dodatnie jak ujemne w zależności od orientacji). Jeśli jakaś składowa energii oddziaływania nie występuje dla danego układu, to proszę wpisać zero. C_6H_6 oznacza cząsteczkę benzenu.

Tabela I

Układ	Energia elektrostatyczna		Energia indukcyjna		Energia dyspersyjna	
	R^{-n}	znak	R^{-n}	znak	R^{-n}	znak
$C_6H_6 \dots C_6H_6$						
$Li^+ \dots HF$						
$SF_6 \dots SF_6$						
$NH_3 \dots NH_3$						

9. (6 pkt.) Poniższy rysunek przedstawia krzywe energii potencjalnej cząsteczki wodoru H_2 otrzymane w tej samej bazie trzema różnymi metodami: ograniczoną metodą Hartree-Focka (RHF), nieograniczoną metodą Hartree-Focka (UHF) oraz pełną metodą oddziaływania konfiguracji (FCI). R oznacza odległość międzyjądrową, a E energię cząsteczki H_2 . Oznaczyć na rysunku, jaką metodą otrzymana została każda z krzywych. Odpowiedź uzasadnić. Wskazać wartość, odpowiadającą sumie energii izolowanych atomów wodoru H ($2E_H$).

