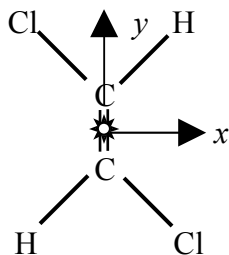


1. (6 pkt.) Cząsteczce *trans*-dichloroetenu (*trans*-CHCl=CHCl) odpowiada grupa symetrii  $C_{2h}$ .



Na rysunku przedstawiono cząsteczkę *trans*-CHCl=CHCl. Atomy znajdują się w płaszczyźnie  $xy$ . Oś  $z$  (oznaczona  $\star$ ) jest prostopadła do płaszczyzny cząsteczki i zwrócona w stronę obserwatora. Posługując się załączoną tabelą charakterów grupy  $C_{2h}$  przypisać orbitalom:  $\chi_1 = 1s_{H1} + 1s_{H2}$  (suma orbitali  $1s$  atomów wodoru) oraz  $\chi_2 = 2p_{zC1} + 2p_{zC2}$  (suma orbitali  $2p_z$  atomów węgla) symbole odpowiednich reprezentacji grupy  $C_{2h}$ . Wyjaśnić, czy utworzenie kombinacji liniowej orbitali  $\chi_1$  i  $\chi_2$  może prowadzić do uzyskania orbitalu wiążącego lub antywiążącego. W tabeli:  $C_2$  oznacza operację obrotu o  $180^\circ$  wokół osi symetrii cząsteczki,  $\sigma_h$  oznacza odbicie w płaszczyźnie symetrii cząsteczki, prostopadłej do osi symetrii, zaś  $i$  - inwersję (względem środka symetrii cząsteczki).

$C_{2h}$	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

2. (10 pkt.) Wyjaśnić, na czym polega degeneracja poziomu energetycznego. Podać dwa przykłady układów, dla których występują zdegenerowane poziomy energetyczne i dla każdego z tych układów, określić stopień degeneracji pierwszego wzbudzonego poziomu energetycznego. Odpowiedź uzasadnić.
3. (12 pkt.) Wyjaśnić, czy energie dysocjacji cząsteczek  $H_2$  i  $D_2$ , gdzie D oznacza deuter – izotop wodoru  ${}^2_1H$ , są sobie równe. Jeśli nie, to której z tych cząsteczek odpowiada większa wartość energii dysocjacji? Odpowiedź uzasadnić. Podać, na jakich przybliżeniach opiera się uzasadnienie.

4. (8 pkt.) Orbitale uzyskane metodą Hückla dla cząsteczki heksatrienu mają postać:

$$\psi_1 = 0,232 \chi_1 + 0,418 \chi_2 + 0,521 \chi_3 + 0,521 \chi_4 + 0,418 \chi_5 + 0,232 \chi_6$$

$$\psi_2 = 0,418 \chi_1 + 0,521 \chi_2 + 0,232 \chi_3 - 0,232 \chi_4 - 0,521 \chi_5 - 0,418 \chi_6$$

$$\psi_3 = 0,521 \chi_1 + 0,232 \chi_2 - 0,418 \chi_3 - 0,418 \chi_4 + 0,232 \chi_5 + 0,521 \chi_6$$

$$\psi_4 = 0,521 \chi_1 - 0,232 \chi_2 - 0,418 \chi_3 + 0,418 \chi_4 + 0,232 \chi_5 - 0,521 \chi_6$$

$$\psi_5 = 0,418 \chi_1 - 0,521 \chi_2 + 0,232 \chi_3 + 0,232 \chi_4 - 0,521 \chi_5 + 0,418 \chi_6$$

$$\psi_6 = 0,232 \chi_1 - 0,418 \chi_2 + 0,521 \chi_3 - 0,521 \chi_4 + 0,418 \chi_5 - 0,232 \chi_6$$

gdzie  $\chi_i$  oznacza orbital  $2p_z$  atomu węgla  $i$ , prostopadły do płaszczyzny cząsteczki.

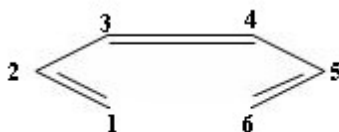
Orbitalowi  $\psi_1$  odpowiada energia orbitalna  $\varepsilon_1 = \alpha + 1,811\beta$ , orbitalowi  $\psi_2$  - energia orbitalna

$\varepsilon_2 = \alpha + 1,247\beta$ , orbitalowi  $\psi_3$  - energia orbitalna  $\varepsilon_3 = \alpha + 0,445\beta$ , orbitalowi  $\psi_4$  - energia orbitalna

$\varepsilon_4 = \alpha - 0,445\beta$ , orbitalowi  $\psi_5$  - energia orbitalna  $\varepsilon_5 = \alpha - 1,247\beta$ , orbitalowi  $\psi_6$  - energia orbitalna

$\varepsilon_6 = \alpha - 1,811\beta$ , gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  oznaczają liczby o wartościach ujemnych.

Na rysunku przedstawiono schematycznie, ulegającą cyklizacji, cząsteczkę heksatrienu z ponumerowanymi atomami węgla, zaznaczając wiązania między tymi atomami (pominięto atomy wodoru).



Naszkicować graficzne przedstawienie granicznego orbitalu molekularnego (istotnego dla zachodzącej reakcji) cząsteczki heksatrienu jako kombinacji liniowej orbitali  $2p_z$  atomów węgla i

wyjaśnić, czy cyklizacja termiczna 1,3-cis-5-heksatrienu do cykloheksenu przebiega na drodze konrotacji czy dysrotacji. Wskazówka: w jakim stanie jest substrat reakcji termicznej, a w jakim stanie jest substrat reakcji fotochemicznej (które orbitale są zajęte)?

5. (14 pkt.) Naszkicować na osobnych rysunkach diagramy poziomów energetycznych, ilustrujące powstawanie orbitali molekularnych dla jonów molekularnych: oksygenylowego  $O_2^+$  i wodorotlenowego  $OH^-$ , przy założeniu, że każdy z orbitali molekularnych wiążących i antywiązących jest kombinacją liniową dwóch orbitali atomowych. Określić typ każdego z orbitali molekularnych. Dla każdego z jonów  $O_2^+$  i  $OH^-$  naszkicować kontur i schemat powstawania z orbitali atomowych najniższego niezajętego orbitalu molekularnego. Podać symbole termu podstawowego dla jonu  $O^+$  oraz dla jonu molekularnego  $O_2^+$ . Energie orbitalne dla atomu tlenu mają następujące wartości :  $\epsilon_{1s} = -20,66864$ ,  $\epsilon_{2s} = -1,24428$ ,  $\epsilon_{2p} = -0,63186$  hartree.