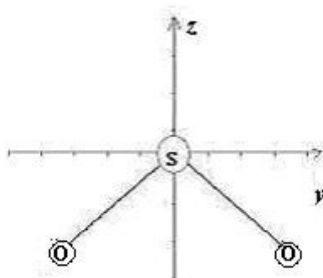


1. (15 pkt.) Naszkicować na osobnych rysunkach diagramy poziomów energetycznych ilustrujące powstawanie orbitali molekularnych dla jonu  $F_2^+$  i cząsteczki NH z orbitali atomowych. Założyć, że każdy orbital molekularny wiążący i antywiążący jest kombinacją liniową tylko dwóch orbitali atomowych. Każdemu z orbitali molekularnych przypisać symbol określający jego symetrię. Dla atomu azotu energie orbitalne mają następujące wartości (w hartree):  $\epsilon_{1s} = -15,62892$ ,  $\epsilon_{2s} = -0,94523$ ,  $\epsilon_{2p} = -0,56753$ . Naszkicować najwyższy zajęty orbital molekularny dla  $F_2^+$  i dla NH. Dla jonu  $F_2^+$  podać konfigurację i obliczyć rząd wiązania. Dla NH określić term podstawowy i krotność degeneracji tego termu (odpowiedź uzasadnić).



2. (13 pkt.) Cząsteczce dwutlenku siarki odpowiada grupa symetrii  $C_{2v}$ . Na powyższym rysunku oś  $x$  jest prostopadła do płaszczyzny rysunku i skierowana do obserwatora. W załączonej poniżej tabeli podano, jakie symbole przyporządkowane są funkcjom w zależności od ich zachowania się pod wpływem różnych operacji symetrii grupy  $C_{2v}$ . Wskazać, które orbitale atomowe  $3d$  siarki mogą być użyte do utworzenia orbitali molekularnych o symetrii  $A_2$ , a które do utworzenia orbitali molekularnych o symetrii  $B_2$ . Proszę naszkicować kontury wszystkich orbitali  $3d$  atomu siarki (na osobnych rysunkach). Czy kombinacja liniowa orbitali atomowych tlenu o postaci:  $\chi = 2p_x(O1) - 2p_x(O2)$  (gdzie O1 i O2 oznaczają różne atomy tlenu) może być użyta do utworzenia orbitalu molekularnego o symetrii  $A_2$ ? Zaproponować, jaka kombinacja liniowa orbitali typu  $2p$  tlenu może być użyta do utworzenia orbitalu molekularnego o symetrii  $B_2$ ?

| $C_{2v}$ | $E$ | $C_2(z)$ | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v'(yz)$ |
|----------|-----|----------|----------------|-----------------|
| $A_1$    | 1   | 1        | 1              | 1               |
| $A_2$    | 1   | 1        | -1             | -1              |
| $B_1$    | 1   | -1       | 1              | -1              |
| $B_2$    | 1   | -1       | -1             | 1               |

W powyższej tabeli symbol  $C_2$  oznacza obrót o  $180^\circ$  wokół osi wskazanej w nawiasie,  $\sigma$  oznacza odbicie w płaszczyźnie wskazanej w nawiasie, a  $E$  – tożsamość (czyli brak jakiegokolwiek przekształcenia).

3. (15 pkt.) Naszkicować krzywe energii potencjalnej dla dwóch najniższych stanów elektronowych jonu  $H_2^+$ . Objasnić ich przebieg i sposób, w jaki zostały otrzymane. Dla niższego stanu elektronowego jonu  $H_2^+$  zaznaczyć poziomy oscylacyjny i wyjaśnić, w jaki sposób są znajdowane. Dla tego samego stanu elektronowego zaznaczyć również energię dysocjacji jonu (energię potrzebną do rozerwania wiązania). Naszkicować kontury orbitali molekularnych, odpowiadających obu stanom elektronowym  $H_2^+$ .

4. (13 pkt.) Naszycować (na osobnych rysunkach) schematy przedstawiające pięć najniższych energii orbitalnych dla: a) jonu  ${}^9_4\text{Be}^{3+}$ , b) jonu  ${}^9_4\text{Be}^{2+}$ . Oznaczyć narysowane poziomy energetyczne i podać, jakie jest ich obsadzenie dla stanu podstawowego każdego z jonów. Dla obu jonów określić podstawowy term i poziom energetyczny. Podać krotność degeneracji poziomu podstawowego dla każdego jonu. Wyjaśnić, co stanie się z tymi poziomami w zewnętrznym polu magnetycznym?

5. (10 pkt.) Dla cząsteczki podstawionego 1,3-pentadienu, naszkicowanej na rysunku (a) poniżej, uzyskano metodą Hückla energie orbitalne i odpowiadające im orbitale molekularne następującej postaci:

$$\epsilon_i = \alpha - 1.73205 \cdot \beta; \psi_i = 0.28868 \cdot 2p_z(\text{C1}) - 0.5 \cdot 2p_z(\text{C2}) + 0.57735 \cdot 2p_z(\text{C3}) - 0.5 \cdot 2p_z(\text{C4}) + 0.28868 \cdot 2p_z(\text{C5});$$

$$\epsilon_j = \alpha + 1.73205 \cdot \beta; \psi_j = 0.28868 \cdot 2p_z(\text{C1}) + 0.5 \cdot 2p_z(\text{C2}) + 0.57735 \cdot 2p_z(\text{C3}) + 0.5 \cdot 2p_z(\text{C4}) + 0.28868 \cdot 2p_z(\text{C5});$$

$$\epsilon_k = \alpha + \beta; \psi_k = -0.5 \cdot 2p_z(\text{C1}) - 0.5 \cdot 2p_z(\text{C2}) + 0.5 \cdot 2p_z(\text{C4}) + 0.5 \cdot 2p_z(\text{C5});$$

$$\epsilon_l = \alpha - \beta; \psi_l = 0.5 \cdot 2p_z(\text{C1}) - 0.5 \cdot 2p_z(\text{C2}) + 0.5 \cdot 2p_z(\text{C4}) - 0.5 \cdot 2p_z(\text{C5});$$

$$\epsilon_n = \alpha; \psi_n = 0.57735 \cdot 2p_z(\text{C1}) - 0.57735 \cdot 2p_z(\text{C3}) + 0.57735 \cdot 2p_z(\text{C5}),$$

gdzie  $2p_z(\text{Cr})$  oznacza orbital atomowy prostopadły do osi wiązania CC i scentrowany na atomie Cr, a  $\psi_m$  oznacza orbital molekularny o energii orbitalnej  $\epsilon_m$ .

Wiedząc, że  $\alpha < 0$  i  $\beta < 0$ , uszeregować orbitale według wzrastającej energii orbitalnej i naszkicować graficzne przedstawienie najniższego niezajętego orbitalu dla tej cząsteczki, czyli LUMO (w metodzie Hückla uwzględniane są tylko elektrony  $\pi$ !).

Odpowiedzieć, czy produktem sigmatropowego przeniesienia wodoru (H) z pozycji 5 w pozycję 1 będzie cząsteczka przedstawiona poniżej na rysunku (b), czy cząsteczka przedstawiona na rysunku (c) (czy reakcja jest suprafacjalna czy antarafacjalna).

**Wskazówka: należy rozważyć orbital 1s przenoszonego wodoru i najniższy niezajęty orbital (LUMO) pentadienu i sprawdzić, w którym przypadku możliwe jest powstanie takiej sytuacji przejściowej, że atom wodoru jest częściowo związany jednocześnie z atomami węgla 1 i 5. Odpowiedź uzasadnić. Na rysunkach A, B, D, X oznaczają deuter i inne podstawniki umożliwiające odróżnienie produktów reakcji.**

