

Ćwiczenia audytoryjne z chemii teoretycznej

Przykładowy zestaw nr 2 na kolokwium 1

Zadanie 1:

Obliczyć długości wszystkich wiązań, wartości wszystkich kątów walencyjnych oraz wartość α jeżeli jest taka potrzeba to i znak kąta niewłaściwego torsyjnego F(2)-N(1)-O(3)...(O4) fluorku nitrylu o geometrii kartezjańskiej przedstawionej poniżej.

	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N(1)	0,000000	0,000000	0,000000
F(2)	0,000000	1,350000	0,000000
O(3)	1,054316	-0,633497	0,000000
O(4)	-1,054316	-0,633497	0,000000

Uwaga! Należy samodzielnie określić który atom związany jest z którym oraz jakie atomy tworzą kąty walencyjne.

Rozwiązanie: $d(N1-F2)=1,25$ Å; $d(N1-O3)=d(N1-O4)=1,23$ Å

$\alpha(F2-N1-O3)=\alpha(F2-N1-O4)=121^\circ$

$\beta(F2-N1-O3...O4)=180^\circ$ (cząsteczka płaska).

Zadanie 2:

Energię potencjalną cząsteczki aldehydu benzoowego w zależności od kąta walencyjnego C-C=O (θ) oraz kąta torsyjnego C=C-C=O obrotu wokół wiązania łączącego grupę aldehydową z pierścieniem benzenowym (τ) można wyrazić równaniem:

$$E(\theta, \tau) = 0,05(\theta - 124^\circ)^2 + 2,45[1 - \cos(2\tau)]$$

Znaleźć punkty krytyczne oraz określić ich typ (minimum, maksimum, punkt siodłowy) na tej hiperpowierzchni energii potencjalnej, traktując θ i τ jako zmienne. Kąt θ zmienia się w przedziale $[0^\circ, 180^\circ]$ a kąt τ w przedziale $[-180^\circ, 180^\circ]$.

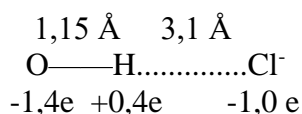
Rozwiązanie: Jest 5 punktów krytycznych:

$(\theta=124^\circ, \tau=-180^\circ)$; $(\theta=124^\circ, \tau=0^\circ)$; $(\theta=124^\circ, \tau=180^\circ)$: minima

$(\theta=124^\circ, \tau=-90^\circ)$; $(\theta=124^\circ, \tau=90^\circ)$: punkty siodłowe

Zadanie 3:

Obliczyć energię oddziaływania jonu wodorotlenkowego z anionem chlorkowym w środowisku wodnym (względna przenikalność dielektryczna $D=78$), dla następującej konfiguracji oddziałujących cząstek:



Stała siłowa i długość równowagowa wiązania O-H wynoszą odpowiednio $k = 1106$ kcal/(mol*Å²) i $d^0=1,00$ Å. Długość wiązania O-H, odległość między atomem wodoru i anionem chlorkowym oraz ładunki na atomach są podane na rysunku. Stałe potencjału Lennarda-Jonesa są podane w poniższej tabelce.

Atom	ϵ [kcal/mol]	r^0 [Å]
H	0,015	0,60
O	0,15	1,65
Cl ⁻	0,10	2,50

Jako stan odniesienia przyjąć izolowane od siebie komponenty w środowisku wodnym. W stanie odniesienia długość wiązania O-H w anionie wodorotlenkowym jest równa jego długości równowagowej.

Rozwiązanie: $E_s(\text{O-H})=12,4425$ kcal/mol; $E_{nb}(\text{O..Cl})=-0,1203$ kcal/mol; $E_{nb}(\text{H...Cl})=-0,0387$ kcal/mol; $E_{el}(\text{O...Cl})=1,4021$ kcal/mol; $E_{el}(\text{H...Cl})=-0,5492$ kcal/mol. Po zsumowaniu powyższych dostajemy całkowitą energię oddziaływania.

Zadanie 4:

Obliczyć różnicę energii w próżni pomiędzy konformacją naprzeciwległą ($\tau=0^\circ$) i skośną ($\omega=120^\circ$) disiarkowodoru (H_2S_2 ; τ jest kątem torsyjnym H-S-S-H), której współrzędne kartezjańskie są dane w poniższej tabeli.

Atom	Ładunek (e)	Konformacja naprzeciwległa			Konformacja skośna		
		x (Å)	y (Å)	z (Å)	x (Å)	y (Å)	z (Å)
S(1)	-0,023	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
S(2)	-0,023	2,060000	0,000000	0,000000	2,060000	0,000000	0,000000
H(3)	0,023	-0,014137	1,349926	0,000000	-0,014137	-0,674963	-1,169070
H(4)	0,023	2,074137	1,349926	0,000000	2,074137	1,349926	0,000000

Długości wiązań i kąty walencyjne mają takie same wartości dla obu konformacji.

	ϵ [kcal/mol]	r^0 [Å]
H	0,02	1,0
S	0,20	2,0

Energia torsyjna jest dana wzorem:

$$E_{tor}=0,6[1+\cos(\tau)]+3,5[1+\cos(2\tau)]$$

Stałe potencjału Lennarda-Jonesa są podane w tabeli powyżej.

Rozwiązanie: $E(\text{I})-E(\text{II})=6,16$ kcal/mol, za różnicę odpowiadają prawie wyłącznie oddziaływania torsyjne.

Zadanie 5:

- Odształcenie wiązania F-F cząsteczki fluorowodoru od wartości długości równowagowej $d^0=1,418$ Å do wartości $d=1,318$ Å powoduje wzrost energii o $2,23 \cdot 10^{-20}$ J, w przeliczeniu na jedną cząsteczkę. Obliczyć siły działające po takim odształceniu na każdy z atomów fluoru w cząsteczce F_2 , podać zwroty tych sił w stosunku do środka wiązania oraz obliczyć liczbę falową drgań cząsteczki $^{19}\text{F}_2$.
- Obliczyć stosunek liczb falowych wodoru ($^1\text{H}_2$), deuterowodoru ($^1\text{H}^2\text{H}$) oraz trytowodoru ($^1\text{H}^3\text{H}$). Wynik podać w postaci 1:x:y (1 dla wodoru). Przedstawić pełne wyprowadzenie, podanie samego wyniku nie będzie uznane za rozwiązanie tej części zadania.

Rozwiązanie: (a) Najpierw z wyrażenia na zmianę energii wyliczamy stałą siłową, wychodzi $k=446$ N/m.

Następnie mając stałą wyliczamy liczb falową, która wynosi ok. 8910 cm^{-1} i siłę, która co do wartości bezwzględnej wynosi $4,45 \cdot 10^{-7} \text{ N}$. Siły działające na oba atomy są równe i przeciwnie skierowane od środka wiązania (dążą do wydłużenia wiązania, które zostało skrócone o $0,1 \text{ \AA}$ w wyniku odkształcenia).

(b) $n(\text{H}_2):n(\text{HD}):n(\text{HT})=1:0,87:0,82$