

Ćwiczenia audytoryjne z chemii teoretycznej

Przykładowy zestaw zadań na kolokwium nr 1

Zadanie 1:

Obliczyć długości wszystkich wiązań, wartości wszystkich kątów walencyjnych oraz wartość α jeżeli jest taka potrzeba to i znak kąta torsyjnego diwodorku diselenu H_2Se_2 o geometrii kartezjańskiej przedstawionej poniżej.

	x (Å)	y (Å)	z (Å)
Se1	0,000000	0,000000	0,000000
Se2	0,000000	0,000000	2,783200
H3	1,812724	0,000000	-0,031641
H4	0,000000	1,812724	2,814841

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

Odpowiedź: Kolejność połączenia atomów: H3-Se1-Se2-H4

$d(\text{Se1-Se2}) = 2,7832 \text{ \AA}$, $d(\text{Se1-H3}) = d(\text{Se2-H4}) = 1,813 \text{ \AA}$

$\alpha(\text{H3-Se1-Se2}) = \alpha(\text{H4-Se2-Se1}) = 91,0^\circ$

Kąt dwuścienny H4-Se2-Se1-H3 jest dodatni (wynosi 90°).

Zadanie 2:

Energię potencjalną cząsteczki nadtlenu benzoilu $\text{Ph-C(=O)-O-O-(O=C)-Ph}$ w zależności od kąta walencyjnego O-O-C (θ) oraz kąta torsyjnego obrotu wokół wiązania O-O (τ) można opisać równaniem:

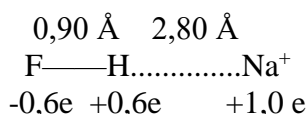
$$E(\theta, \tau) = 0,03 (\theta - 120^\circ)^2 + 2,5 [1 + \cos(2\tau)]$$

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 $[-180^\circ, 180^\circ]$.

Odpowiedź: 5 punktów krytycznych: $(\theta_1^*, \tau_1^*) = (120^\circ, -180^\circ)$ (p. siodłowy 1-go rzędu), $(\theta_2^*, \tau_2^*) = (120^\circ, 90^\circ)$ (minimum), $(\theta_3^*, \tau_3^*) = (120^\circ, 0^\circ)$ (p. siodłowy 1-go rzędu), $(\theta_4^*, \tau_4^*) = (120^\circ, 90^\circ)$ (minimum), $(\theta_5^*, \tau_5^*) = (120^\circ, -180^\circ)$ (p. siodłowy 1-go rzędu). Należy zwrócić uwagę, że punkty 1 i 5 odpowiadają tej samej fizycznie geometrii.

Zadanie 3:

Obliczyć energię oddziaływania cząsteczki fluorowodoru z jonem fluorkowym w środowisku o-dichlorobenzenu (względna przenikalność dielektryczna $D=10$), dla następującej konfiguracji oddziałujących cząstek:



Stała siłowa i długość równowagowa wiązania F-H wynoszą odpowiednio $k = 1385 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA}^2)$ i $d^0 = 0,92 \text{ \AA}$. Długość wiązania F-H, odległość między atomem wodoru i jonem sodowym 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
F	0,30	1,80
Na ⁺	0,003	1,90

Jako stan wyjściowy przyjąć izolowane komponenty, w którym długość wiązania F-H w cząsteczce fluorowodoru jest równa jego długości równowagowej.

Odpowiedź: $\Delta E = E_s(\text{F-H}) + E_{\text{nb}}(\text{F...Na}^+) + E_{\text{el}}(\text{F...Na}^+) + E_{\text{nb}}(\text{H...Na}^+) + E_{\text{el}}(\text{H...Na}^+) = 0,2770 - 0,030 - 5,3838 - 0,0051 + 7,1143 = 1,9724 \text{ kcal/mol}$ (w przybliżeniu 1,97 kcal/mol).

Zadanie 4:

Obliczyć różnicę energii w próżni pomiędzy konformacją naprzemianległą ($\omega=180^\circ$) i skośną ($\omega=60^\circ$) chlorodiiminy (ω jest kątem torsyjnym H-N=N-Cl), której współrzędne kartezyjskie są dane w poniższej tabeli.

Atom	Ładunek (e)	Konformacja naprzemianległa			Konformacja skośna		
		x (Å)	y (Å)	z (Å)	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N(1)	-0,10	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
N(2)	0,00	0,000000	0,000000	1,210000	0,000000	0,000000	1,210000
H(3)	0,09	0,906308	0,000000	1,632618	0,906308	0,000000	1,632618
Cl(4)	0,01	-1,514711	0,000000	-0,771784	0,757356	-1,311778	-0,771784

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

	ϵ [kcal/mol]	r^0 [Å]
H	0,016	0,6
N	0,10	1,7
Cl	0,10	2,5

Energia torsyjna jest dana wzorem:

$$E_{\text{tor}} = 30[1 - \cos(2\omega)]$$

Stałe potencjału Lennarda-Jonesa są podane w tabeli powyżej.

Odpowiedź: konformacja I (naprzemianległa): $E_I = E_{\text{nb}}(\text{H...Cl}) + E_{\text{el}}(\text{HCl}) + E_{\text{tor}} = -0,0323 + 0,0876 + 0 = 0,0553 \text{ kcal/mol}$; konformacja II (skośna) $E_{II} = 0,0070 + 0,1089 + 45 = 45,1159 \text{ kcal/mol}$; $\Delta E = E_{II} - E_I = 45,0606 \text{ kcal/mol}$, w przybliżeniu 45,1 kcal/mol.

Zadanie 5:

- Obliczyć siłę działającą na każdy z atomów sodu w cząsteczce disodu (Na_2) oraz podać zwroty tych sił w stosunku do środka wiązania Na-Na jeżeli długość wiązania Na-Na wynosi 3,18 Å. Równowagowa długość wiązania Na-Na wynosi $d^0 = 3,08 \text{ Å}$ a liczba falowa drgań cząsteczki $^{23}\text{Na}_2$ wynosi 159 cm^{-1} .
- O jaką wartość zmieni się liczba falowa cząsteczki tlenku azotu (NO) jeżeli najczęściej występujące izotopy azotu i tlenu zastąpimy odpowiednio przez ^{15}N i ^{18}O ? Liczba falowa drgań cząsteczki $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ wynosi 1890 cm^{-1} .

Odpowiedź: (a): $k = 17,0 \text{ N/m}$; $F = 1,70 \cdot 10^{-10} \text{ N}$, działa od każdego atomu do środka wiązania.
(b): Wartość liczby falowej po podstawieniu izotopowym wyniesie $1805,5 \text{ cm}^{-1}$, zatem liczba falowa zmniejszy się o $84,5 \text{ cm}^{-1}$.