

Maak a.u.b. ieder opgave op een apart blad!

---

## Tentamen Chemische Binding, NWI-MOL056

07 november 2012, 08:30-11:30, LIN 4, LIN 1, HG 02.702,  
Prof. dr. ir. Gerrit C. Groenenboom

### Vraag 1: Boormonofluoride (BF)

Maak gebruik van de volgende gegevens:

- De elektronenconfiguratie van het boor atoom (B) is  $1s^2 2s^2 2p^1$  en de elektronenconfiguratie van het fluor atoom (F) is  $1s^2 2s^2 2p^5$ .
  - De energie van de 2p atomaire orbitalen (AOs) van fluor (F) ligt ongeveer in het midden van de 2s en 2p AO-energieën van B.
  - De 1s elektronen van B en de 1s en 2s elektronen van F mogen als core elektronen beschouwd worden.
- 1a.** Maak een MO-diagram voor BF met alleen de valentie-orbitalen. Houd hierbij rekening met s-p mixing.
- 1b.** Geef in het MO-diagram de bezetting en de symmetrie van de MOs aan.
- 1c.** In deze opgave is de 2s AO van F wel als core beschouwd en de 2s AO van B niet. Waarom is deze keuze logischer dan andersom (de 2s van B als core, en de 2s van F niet)?

## Vraag 2: Drie-elektronen golffuncties voor het cyclopropenyl radicaal ( $C_3H_3$ )

Gegeven is een één-elektron basis  $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3\}$  bestaande uit de  $2p_z$  orbitalen van de drie koolstofatomen van  $C_3H_3$  (het molecuul ligt in het xy-vlak). Verder zijn gegeven de volgende drie orbitalen:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3); \quad \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3); \quad \chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

en de drie-elektronen functies ( $N = 1/\sqrt{6}$ ):

$$\Psi_1 = N|\chi_1\bar{\chi}_1\phi_1|; \quad \Psi_2 = N|\chi_2\bar{\chi}_2\phi_2|; \quad \Psi_3 = N|\chi_3\bar{\chi}_3\phi_3|.$$

Het molecuul is invariant onder rotatie over  $120^\circ$  om de z-as. Voor de bijbehorende rotatie-operator  $\hat{C}_3$  geldt:

$$\hat{C}_3\phi_1 = \phi_2; \quad \hat{C}_3\phi_2 = \phi_3; \quad \hat{C}_3\phi_3 = \phi_1.$$

- 2a. Laat zien dat  $\hat{C}_3\Psi_1 = \lambda\Psi_2$  en bepaal  $\lambda$ .
- 2b. Wat zijn de waarden van het totale spin-quantumgetal  $S$  en het spin-projectie quantumgetal  $M_S$  voor de functie  $\Psi_3$ ?
- 2c. Maak een drie-elektronen golffunctie met de C  $2p_z$  orbitalen van cyclopropenyl die aan het Pauli-principe voldoet en die spin-quantumgetallen  $S = \frac{3}{2}$  en  $M_S = -\frac{3}{2}$  heeft.
- 2d. Schrijf  $\Psi_1 + \Psi_2$  als lineaire combinatie van Slater-determinanten van atomaire orbitalen. Gebruik de eigenschappen van de determinant om het resultaat te vereenvoudigen.

### Vraag 3: Hückel theorie voor acetyleen ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ )

Acetyleen is een lineair molecuul. Kies de  $z$ -as parallel aan de moleculaire as. Label de atomen als  $\text{H}_A-\text{C}_A\equiv\text{C}_B-\text{H}_B$ . Kies het massamiddelpunt van het molecuul als de oorsprong van het assenstelsel, met koolstofatoom  $\text{C}_B$  op de positieve  $z$ -as. De atomaire integraal voor de koolstofatomen is  $\alpha$ , en de resonantie integraal is  $\beta$ .

- 3a.** Geef de hybride orbitalen op koolstofatoom  $\text{C}_A$  die nodig zijn om de gelocaliseerde  $\sigma$ -bindingen te beschrijven.
- 3b.** Geef de twee-elektronen Valence Bond functie waarmee je de gelocaliseerde  $\sigma$ -binding tussen  $\text{H}_A$  en  $\text{C}_A$  kunt beschrijven.
- 3c.** Maak een MO-schema met daarin de energie-niveaus van alle  $\pi$ -orbitalen. Geef de bezetting van deze niveaus en de  $\pi$ -MO-energieën volgens het Hückel model.
- 3d.** Geef alle  $\pi$ -MOs als lineaire combinatie van atomic orbitals.
- 3e.** Bereken de totale  $\pi$ -bindings-energie. Wat is de delocalisatie-energie volgens het Hückel model?