

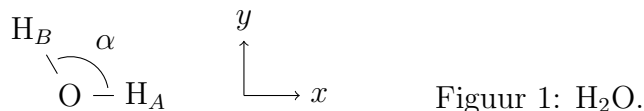
Tentamen Chemische Binding NWI-MOL056

Prof. dr. ir. Gerrit C. Groenenboom, HAL 1, 12:30-15:30, 7 nov 2013

Vraag 1: Moleculaire Orbitalen (MO) diagram voor N_2

- 1a. Maak een MO diagram voor N_2 , inclusief de core MOs. Geef in het diagram de elektronenbezetting voor de grondtoestand.
- 1b. Geef in het MO diagram ook de symmetrie van de MOs. Bepaal verder de spin-toestand en de bondorde van de grondtoestand van N_2 .
- 1c. Wat is de bondorde van de laagste triplet-toestand van N_2 ? Leg uit hoe je deze bondorde bepaald hebt.
- 1d. Vergelijk het energieverval tussen de laagste triplet- en singlet-toestand in N_2 met het energieverschil tussen de laagste singlet- en triplet-toestand in C_2 : is het energieverval in C_2 groter, kleiner, of ongeveer gelijk aan het energieverval in N_2 ? Je mag aannemen dat σ - en π -bindingen ongeveer dezelfde bijdrage aan de bindingsenergie geven. Verklaar je antwoord.

Vraag 2: Hybride orbitalen voor water



Een watermolecuul ligt in het xy -vlak met O-H_A langs de x -as. De H_A-O-H_B bindingshoek is α (zie Figuur 1).

- 2a.** Bepaal de zuurstof h_A en h_B hybride-orbitalen benodigd voor een valencebond beschrijving van de O-H bindingen in dit watermolecuul. De hybridisaties moeten equivalent en onderling orthogonaal zijn.

Bij het bepalen van de hybride orbitalen kun je kiezen voor het variëren van de $2s$ -bijdrage (λ)

$$h = \lambda 2s + 2p$$

of je kunt de $2p$ bijdrage (μ) variëren

$$h' = 2s + \mu 2p.$$

- 2b.** Laat voor de h_A en h_B hybridisaties uit **2a** zien dat de twee methoden hetzelfde resultaat geven, als je de gevonden hybride orbitalen normeert. Geef ook de relatie tussen λ en μ .
- 2c.** Wat is de kleinste bindingshoek (α) die je met de twee (reële) hybridisaties uit onderdeel **2a** kunt beschrijven?

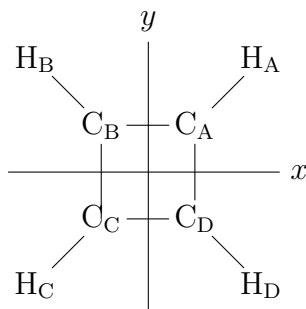
Het zuurstof hybride orbitaal h_C ligt in het xy vlak en kan geschreven worden als lineaire combinatie,

$$h_C = c_0 2s + c_1 2p_x + c_2 2p_y.$$

Hybride h_C is orthogonaal op zowel h_A als h_B en genormeerd.

- 2d.** Geef de vergelijkingen waaraan c_0 , c_1 en c_2 moeten voldoen.
- 2e.** Voor welke hoek α zijn h_A , h_B , en h_C equivalent?

Vraag 3: Symmetrie-aangepaste basis voor cyclobutadien



Figuur 2: C₄H₄.

We nemen aan dat cyclobutadien (C₄H₄) een vlak en “vierkant” molecuul is, met spiegelvlakken σ_{xy} , σ_{xz} en σ_{yz} (zie fig. 2). Een minimale basis set voor C₄H₄ bestaat uit 24 atomaire orbitalen (AOs). Een MO berekening voor C₄H₄ kan vereenvoudigd worden door gebruik te maken van symmetrie.

- 3a.** Maak een symmetrie basis voor de $2s$ AOs van de koolstof atomen, $\{2s_A, 2s_B, 2s_C, 2s_D\}$, aangepast aan de spiegelvlakken σ_{xz} en σ_{yz} .

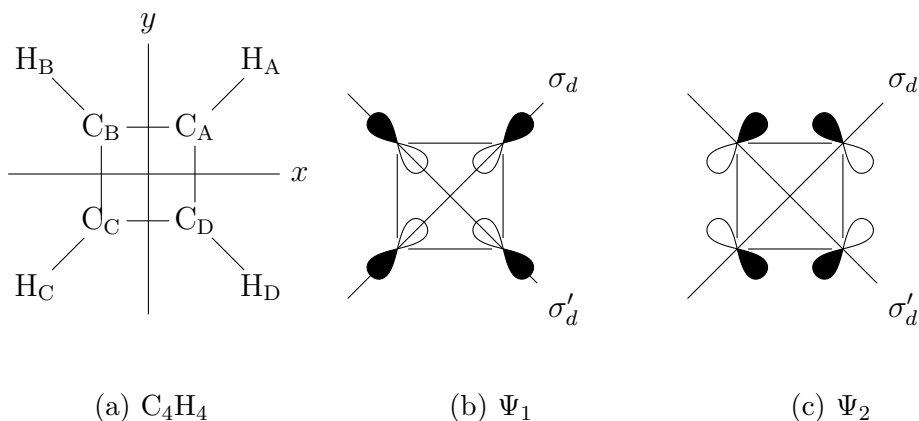
Er zijn twaalf $2p$ AOs voor de koolstof atomen:

$$B_p = \{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{12}\} = \{2p_{x,A}, 2p_{x,B}, 2p_{x,C}, 2p_{x,D}, 2p_{y,A}, 2p_{y,B}, 2p_{y,C}, 2p_{y,D}, 2p_{z,A}, 2p_{z,B}, 2p_{z,C}, 2p_{z,D}\}$$

- 3b.** Geef voor iedere basis functie ϕ_i ($i = 1, \dots, 12$) aan wat het effect is van spiegelen in σ_{xy} , σ_{xz} of σ_{yz} . Maak hiervoor een tabel van 12 rijen en 3 kolommen, met voor iedere basis functie een rij, en voor ieder spiegelvlak een kolom.
- 3c.** Maak een symmetrie basis voor de $2p$ AOs van de koolstof atomen, aangepast aan de spiegelvlakken σ_{xy} , σ_{xz} en σ_{yz} . Maak eerst een tabel met alle mogelijke symmetrie-typen en geef per symmetrie-type de symmetrie-aangepaste functies.

(Vervolg opgave 3 op volgende pagina)

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



Figuur 3: Diagonale spiegelvlakken σ_d en σ'_d in cyclobutadien en symmetrie-aangepaste orbitalen Ψ_1 en Ψ_2 .

Het is ook mogelijk de functies aan te passen aan diagonale spiegelvlakken σ_d en σ'_d . Deze spiegelvlakken staan loodrecht op het vlak van het molecuul en gaan door koolstof atomen A en C (σ_d) of door koolstof atomen B en D (σ'_d). De functies Ψ_1 en Ψ_2 in figuur 3b en 3c bestaan uit $2p_x$ en $2p_y$ AOs op koolstof en zijn aangepast aan vijf spiegelvlakken: σ_{xy} , σ_{xz} , σ_{yz} , σ_d en σ'_d .

- 3d.** Geef voor alle vijf de spiegelvlakken aan of Ψ_1 en Ψ_2 even (+) danwel oneven (−) zijn ten opzichte van het betreffende spiegelvlak.
- 3e.** Wat zijn de symmetrie-types van Ψ_1 en Ψ_2 volgens de tabel die je in opgave **3c** gemaakt hebt?
- 3f.** Schrijf Ψ_1 en Ψ_2 als lineaire combinatie van de symmetrie-aangepaste functies die je in opgave **3c** gemaakt hebt. (Als je opgave **3c** niet hebt kunnen maken, druk Ψ_1 en Ψ_2 dan uit in basis B_p van $2p$ AOs van koolstof.)