

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

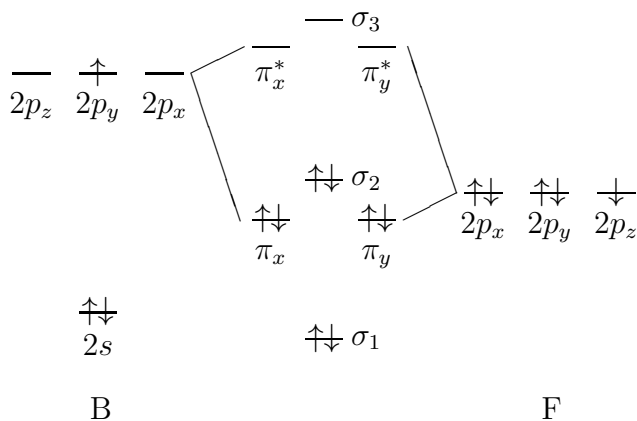
Vraag 1: Boormonofluoride (BF)

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.

Antwoord: *Zie volgende pagina.*

Antwoord: 1a.



Figuur 1: MO-diagram for BF

Merk op:

- Er zijn 3 MOs van σ symmetrie. Deze MOs zijn lineaire combinaties van de $2s_B$, $2p_{z,B}$, en $2p_{z,F}$ AOs.
- De σ_1 MO ligt onder $2s_B$ en de σ_3 ligt boven $2p_{z,B}$. De ligging van σ_2 kan zonder verdere gegevens niet precies te bepalen. Hier is aangenomen dat de sp mixing (tussen $2s_B$ en $2p_{z,F}$) zo sterk is dat σ_2 boven de π MOs ligt.
- In HF zijn de $2p_{x,F}$ en $2p_{y,F}$ nonbonding. Omdat B 2p valentie-orbitalen heeft is er in BF wel interactie, en komen de π MOs iets onder de $2p_F$ en de π^* iets boven $2p_B$ uit.
- Bepaal eerst de ligging van de MOs, en bepaal dan pas de bezetting volgens het aufbau principe.

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)?

Antwoord: *Het energieverval tussen de 2s en 2p is bij F veel groter dan bij B, vanwege de afscherming van de kernlading door elektronen.*

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° 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 λ .

Antwoord:

$$\hat{C}_3\chi_1 = \hat{C}_3\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3) = \hat{C}_3\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 + \phi_1) = \chi_2$$

$$\hat{C}_3\Psi_1 = \hat{C}_3N|\chi_1\bar{\chi}_1\phi_1| = N|\chi_2\bar{\chi}_2\phi_2| = \Psi_2.$$

Dus $\lambda = 1$.

2b. Wat zijn de waarden van het totale spin-quantumgetal S en het spin-projectie quantumgetal M_S voor de functie Ψ_3 ?

Antwoord: *De closed shell ($\chi_1\bar{\chi}_1$) draagt niet bij aan de spin, dus $S = 1/2$ en $M_S = 1/2$. (Je kunt ook de drie-elektron operatoren \hat{S}_z en $\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_-\hat{S}_+$ gebruiken om dit resultaat af te leiden.)*

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.

Antwoord:

$$N|\bar{\phi}_1\bar{\phi}_2\bar{\phi}_3|.$$

- 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.

Antwoord:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= N|\chi_1\bar{\chi}_1\phi_1| \\ &= \frac{N}{2}\{ |(\phi_2 + \phi_3)(\overline{\phi_2 + \phi_3})\phi_1| \} \\ &= \frac{N}{2}\{ |\phi_2\bar{\phi}_2\phi_1| + |\phi_2\bar{\phi}_3\phi_1| + |\phi_3\bar{\phi}_2\phi_1| + |\phi_3\bar{\phi}_3\phi_1| \}.\end{aligned}$$

Zo ook

$$\Psi_2 = \frac{N}{2}\{ |\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2| + |\phi_1\bar{\phi}_3\phi_2| + |\phi_3\bar{\phi}_1\phi_2| + |\phi_3\bar{\phi}_3\phi_2| \}.$$

De tweede determinant van Ψ_1 valt weg tegen de tweede van Ψ_2 :

$$|\phi_2\bar{\phi}_3\phi_1| = -|\phi_1\bar{\phi}_3\phi_2|,$$

dus

$$\begin{aligned}\Psi_1 + \Psi_2 &= \frac{N}{2}\{ |\phi_2\bar{\phi}_2\phi_1| + |\phi_3\bar{\phi}_2\phi_1| + |\phi_3\bar{\phi}_3\phi_1| \\ &\quad + |\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2| + |\phi_3\bar{\phi}_1\phi_2| + |\phi_3\bar{\phi}_3\phi_2| \}.\end{aligned}$$

Vraag 3: Hückel theorie voor acetyleen (H–C≡C–H)

Acetyleen is een lineair molecuul. Kies de z -as parallel aan de moleculaire as. Label de atomen als $H_A-C_A\equiv C_B-H_B$. Kies het massamiddelpunt van het molecuul als de oorsprong van het assenstelsel, met koolstofatoom C_B op de positieve z -as. De atomaire integraal voor de koolstofatomen is α , en de resonantie integraal is β .

- 3a.** Geef de hybride orbitalen op koolstofatoom C_A die nodig zijn om de gelocaliseerde σ -bindingen te beschrijven.

Antwoord: *Dit zijn sp hybriden (normeren hoeft niet, gebruik AOs van C_A):*

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A - 2p_{z,A})$$

en

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A + 2p_{z,A}).$$

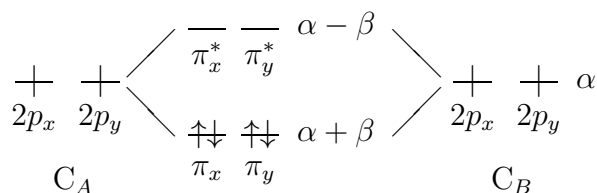
- 3b.** Geef de twee-elektronen Valence Bond functie waarmee je de gelocaliseerde σ -binding tussen H_A en C_A kunt beschrijven.

Antwoord: *De $1s_A$ is van het H-atoom:*

$$\frac{1}{2}[1s_A(1)\sigma_1(2) + \sigma_1(1)1s_A(2)](\alpha\beta - \beta\alpha).$$

- 3c.** Maak een MO-schema met daarin de energie-niveaus van alle π -orbitalen. Geef de bezetting van deze niveaus en de π -MO-energieën volgens het Hückel model.

Antwoord:



De berekening voor de basis functies $\{2p_{x,A}, 2p_{x,B}\}$ is analoog aan die voor etheen. Zo ook voor $\{2p_{y,A}, 2p_{y,B}\}$.

3d. Geef alle π -MOs als lineaire combinatie van atomic orbitals.

Antwoord:

$$\begin{aligned}\pi_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x,A} + 2p_{x,B}) \\ \pi_y &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y,A} + 2p_{y,B}) \\ \pi_x^* &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x,A} - 2p_{x,B}) \\ \pi_y^* &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y,A} - 2p_{y,B}).\end{aligned}$$

3e. Bereken de totale π -bindings-energie. Wat is de delocalisatie-energie volgens het Hückel model?

Antwoord: *De totale π -bindings-energie is twee keer de bindings-energie van etheen*

$$E_{\text{bind}} = 4\beta.$$

Er zijn vier π -elektronen ($n_e = 4$), dus de delocalisatie-energie is

$$E_{\text{deloc}} = E_{\text{bind}} - \frac{n_e}{2} E_{\text{etheen}} = 0.$$