

Tentamen QCB 3

30 augustus 2006, 14:00-17:00 uur, A. van der Avoird

Vraagstuk 1

Neem het molecuul CH_2 met het C atoom in de oorsprong, de beide H atomen in het xy -vlak en de x -as als tweetallige rotatie-as. De HCH bindingshoek voor de singlet toestand van CH_2 is 102° .

- 1a.** Bereken de equivalente hybride orbitals h_1 en h_2 op het C atoom die langs de CH bindingen liggen. Deze orbitals h_1 en h_2 moeten orthogonaal zijn.

Aanwijzing: de sinus en cosinus van een hoek kun je berekenen met MATLAB, nadat je deze hoek hebt uitgedrukt in radialen.

- 1b.** In singlet CH_2 is er slechts één lone pair op het C-atoom in een hybride orbital h_3 . Dit hybride h_3 maakt een gelijke hoek met de hybriden h_1 en h_2 langs de CH bindingen. In welk vlak moet de richtingsvector van het hybride h_3 liggen?

We willen dat de hoek tussen het hybride h_3 en de hybriden h_1 en h_2 maximaal is. Er zijn twee manieren om dit te bereiken:

1. Een wiskundige afleiding.
2. Geometrisch inzicht.

De eerste manier, waarvoor je de vragen **1c.1** t/m **1c.4** moet beantwoorden, levert de meeste punten op. Als je dit te moeilijk vindt, kies dan de tweede manier, via vraag **1d**. In beide gevallen kun je vraag **1e** beantwoorden.

- 1c.1** Schrijf de richtingsvector (een 3-componentvector) van het hybride h_3 als (a, b, c) . Gebruik het resultaat van vraag **1b**, normeer de vector op lengte 1, en schrijf de gevonden richtingsvector op met slechts één onafhankelijke parameter (a).

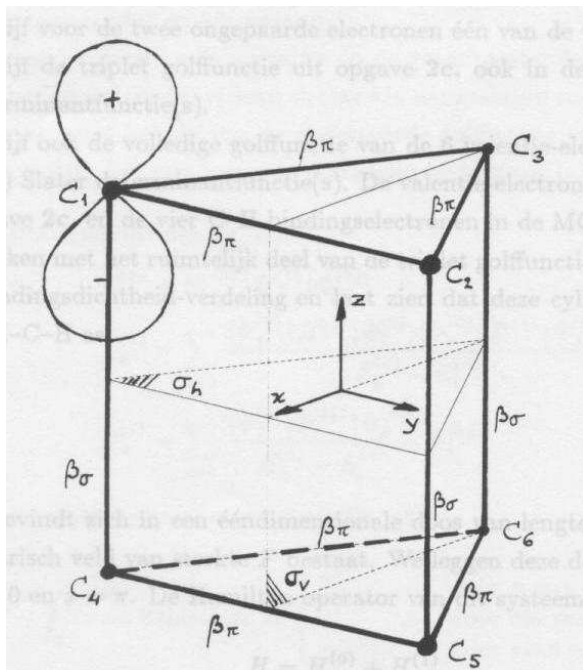
- 1c.2** De cosinus van de hoek tussen de richtingsvectoren van h_1 en h_3 wordt gegeven door het inproduct van deze (genormeerde) richtingsvectoren. Bereken deze cosinus als functie van de parameter a uit opgave **1c.1**.

- 1c.3** Wat is de waarde van deze parameter ($-1 \leq a \leq 1$) als je de hoek tussen h_1 en h_3 (en tegelijkertijd die tussen h_2 en h_3) maximaal maakt? Bedenk dat deze hoek tussen 0 en π ligt en maximaal is als de cosinus ervan minimaal is.

- 1c.4** Schrijf de gevonden richtingsvector van h_3 op.

- 1d.** Wat is de richting van h_3 , gegeven het resultaat van vraag **1b**, waarvoor de hoek tussen de richtingsvectoren van h_3 en van de hybriden h_1 en h_2 maximaal is?
- 1e.** De orbital h_3 is orthogonaal met h_1 en h_2 . Bereken de golffunctie van h_3 .

Vraagstuk 2



Het molecuul 'prismaan' C_6H_6 bevat twee op elkaar gestapelde gelijkzijdige C_3 -ringen, zie tekening, beide parallel aan het xy -vlak. We bekijken alleen de bindingen tussen de $2p_z$ orbitals op de zes C-atomen (getekend voor C_1), met behulp van de Hückel methode. Neem aan dat de resonantie-integralen voor de π -bindingen binnen elk van de C_3 -ringen gelijk zijn aan β_π . Voor de verticale σ -bindingen C_1-C_4 , C_2-C_5 en C_3-C_6 tussen de ringen zijn de resonantie-integralen gelijk aan β_σ . Neem voor de Hückel parameters: $\alpha = -10$, $\beta_\pi = -4$ en $\beta_\sigma = +5$.

Er zijn twee spiegelvlakken getekend: het verticale xz -vlak σ_v en het horizontale xy -vlak σ_h . De x -as is een C_2 -as en de symmetriegroep is C_{2v} . De karaktertabel van C_{2v} is:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_h
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1

- 2a.** Er zijn twee symmetrie-aangepaste lineaire combinaties (SALC's) van de zes $2p_z$ AO's die A_1 symmetrie hebben. Je kunt deze construeren door alleen gebruik te maken van de spiegelvlakken σ_v en σ_h . Schrijf deze twee SALC's van A_1 symmetrie op.

- 2b.** De overlap tussen de $2p_z$ orbitals op verschillende C-atomen wordt verwaarloosd. Normeer de SALC's uit opgave **2a**.
- 2c.** Schrijf de H-matrix op voor de twee SALC's van A_1 symmetrie in de Hückel benadering en bereken de waarden van de matrix-elementen met behulp van de bovenvermelde gegevens.
- 2d.** Bereken de energieën van de MO's van A_1 symmetrie.
- 2e.** Er is maar één SALC van B_1 symmetrie. Schrijf deze op.
- 2f.** Bereken de energie van deze MO.

Vraagstuk 3

We hebben SCF berekeningen uitgevoerd met het programma GAUSSIAN voor de moleculen HCl, HCN en voor het waterstofgebonden complex HCl–HCN.

De resultaten hiervan kunnen worden bekeken in de *.LOG files. Deze files zijn te downloaden vanaf: <http://www.theochem.ru.nl/~avda> via de link: Tentamen QCB 3.

In deze opgave worden een aantal korte vragen over deze berekeningen gesteld.

Voor HCl, kijk in de output HCL.LOG en beantwoord de volgende vragen:

- 3a.** De 5 moleculaire orbitals (MO's) met de laagste energie vormen de "core" orbitals van HCl. Hoe kun je dat zien aan de MO energieën?
- 3b.** Met welke atomaire orbitals (AO's) komen deze HCl "core" orbitals (in hoofdzaak) overeen?
- 3c.** Bekijk de overige bezette MO's. Wat is het bindingskarakter van de π MO's?

Voor HCN, kijk in de output HCN.LOG en beantwoord de vraag:

- 3d.** Welke MO's zijn hier de "core" orbitals? Met welke atomaire orbitals (AO's) komen deze (in hoofdzaak) overeen?
- 3e.** Bekijk de bezette valentie MO's. Wat is het bindingskarakter van de π MO's? Wat kun je zeggen over de C–N binding?

De moleculen HCl en HCN vormen een complex met een waterstofbinding. Hiervan bestaan twee stabiele vormen (energie-minima):

1. HCN–HCl, waarbij het H atoom van HCl een waterstofbinding vormt met het N atoom van HCN.
2. HCl–HCN, waarbij het H atoom van HCN een waterstofbinding vormt met het Cl atoom van HCl.

Er is ook een overgangstoestand ("transition state") tussen deze twee stabiele toestanden.

Kijk in de outputs COMPLEX1.LOG, COMPLEX2.LOG en COMPLEX3.LOG en beantwoord de volgende vragen:

- 3f.** Bereken van elk van deze drie vormen van het complex de bindings-energie (in kJ/mol) ten opzichte van de vrije moleculen HCl en HCN, uitgaande van de Hartree-Fock energieën $E(\text{RHF})$ en gegeven dat 1 Hartree (atomaire energie-eenheid) = 2625.5 kJ/mol.

- 3g.** Welke twee van deze complexen corresponderen met een energie-minimum en welke is de overgangstoestand (“transition state”)? Hoe kun je dat zien?
- 3h.** Ga na of dit klopt met de energieën. Leg uit wat je vindt.
- 3i.** Schets de structuren behorend bij de beide minima, in een eenvoudige “ball-and-stick” tekening waarin je de atomen aangeeft met de symbolen H, C, N, en Cl.
- 3j.** Welke van de twee minima geeft de sterkste binding? Is dit HCN–HCl, waarbij het H atoom van HCl een waterstofbinding vormt met het N atoom van HCN, of HCl–HCN, waarbij het H atoom van HCN een waterstofbinding vormt met het Cl atoom van HCl?
- 3k.** Wat is de energie-barrière om naar het andere minimum te komen?
- 3l.** Bekijk de meest stabiele structuur en de MO's hiervan. Waarom kun je ook hier σ en π MO's onderscheiden?
- 3m.** Bekijk ook de structuur van het andere minimum en de MO's hiervan. Deze worden gelabeld met de symbolen A' en A'' . Ga na, door de MO's te bekijken, wat de betekenis is van deze symbolen en leg uit waarom het label A' of A'' aan een bepaalde MO is toegekend.