

Tentamen Theoretische Chemie 3

27 oktober 2010

Het tentamen omvat 4 vragen en duurt maximaal 2 uur. In alle gevallen wordt een (korte) uitwerking of toelichting van het antwoord gevraagd. In totaal kunnen 100 punten worden behaald: 10 basispunten plus 90 punten voor de vragen. De waarde van elke vraag is vermeld.

LEVER DE VRAGENBLADEN WEER IN!

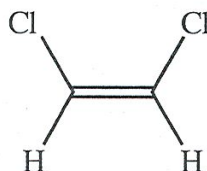
Naam:
Studentnummer:
Jaar van eerste inschrijving:

Vraag 1 (15 punten)

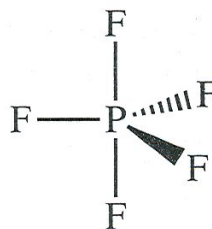
(a) Tot welke puntgroepen behoren de volgende structuren?

I) HCN

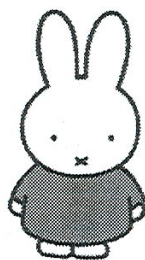
II)



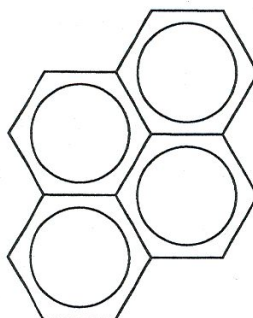
III)



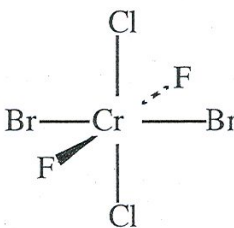
IV)



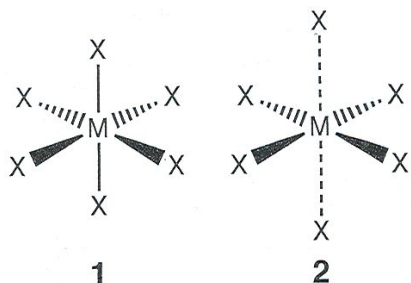
V)



VI)



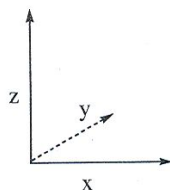
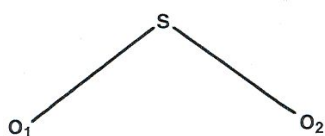
(b) Het Jahn-Teller effect komt vaak voor bij complexen van overgangsmetalen en beschrijft een verstoring van de geometrie van deze complexen. In onderstaand voorbeeld van complex MX_6 kan de verstoring worden beschreven door de overgang van geometrie 1 (alle bindingen gelijke lengte) naar 2 (twee verlengde bindingen).



Tot welke puntgroep behoort het molecuul in geometrie 1 en 2?

Is de puntgroep van 1 een subgroep van die van 2 of andersom?

Vraag 2 (25 punten)



a) Gegeven is een deel van de karaktertabel van C_{2v} . Neem de tabel over en vul het resterende deel in. Leg kort uit.

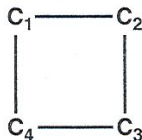
C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
A2	1			-1	xy
B1	1		1		xz
B2	1			1	yz

b) Construeer de symmetrie-aangepaste orbitalen van zwaveldioxide (kies het coördinatenstelsel zoals in de figuur is aangegeven). De volgende atomaire functies dienen bekeken te worden: zuurstof $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ en zwavel $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$.

c) Tot welke symmetrie-typen behoren de functies x, y en z ? Leg aan de hand hiervan uit in welke richting er eventueel een dipoolmoment kan zijn.

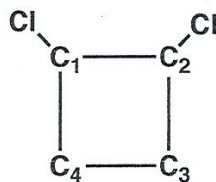
Vraag 3 (30 punten)

(a) Noem drie benaderingen die in de Hückelmethode worden gemaakt.



(b) Bereken in de Hückelbenadering de energieniveaus en bijbehorende Molecular Orbitals van cyclobutadiëen (zie boven). Geef goede uitleg bij elke stap van de berekening.

We beschouwen nu 1,2-dichloorcyclobutadiëen (zie onderstaande figuur). Gegeven is dat door deze substitutie de parameter α voor de C-atomen nummer 1 en 2 verlaagd wordt tot $\alpha' = \alpha + 0.2 \beta$ en de parameter β voor alle vier koolstofatomen gelijk is.



(c) Bereken uitgaande van dit gegeven de exacte Hückel-orbitaalenergieën ofwel de energie-eigenwaarden.

(e) Kunnen de orbitaalenergieën van dit veranderde systeem ook op een andere (benaderde) manier opgelost worden? Zo ja, leg uit hoe die procedure werkt.

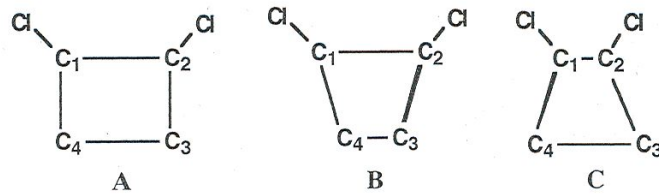
De laagste twee orbitalen van 1,2-dichloorcyclobutadiëen zijn gegeven als :

$$\psi_1 = 0.52 \chi_1 + 0.52 \chi_2 + 0.47 \chi_3 + 0.47 \chi_4$$

$$\psi_2 = 0.52 \chi_1 - 0.52 \chi_2 - 0.47 \chi_3 + 0.47 \chi_4$$

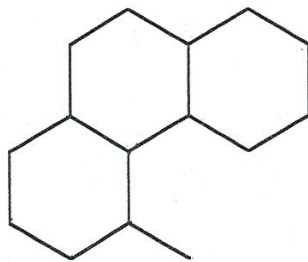
(e) Bepaal de π -ladingsdichtheden op de atomen 1, 2, 3 en 4 in de Hückelbenadering.

(f) Bepaal de π -bindingsorden P_{12} , P_{14} en P_{34} in de Hückelbenadering. Wat is op grond hiervan de meest waarschijnlijke structuur van het molecuul : A, B of C?



Vraag 4 (20 punten)

(a) Beschouw onderstaand neutraal molecuul. Dit is een vlak, geconjugeerd koolwaterstof. Wat is de energie die het kost om er een **kation** van te maken, uitgedrukt in de Hückel-parameters α en β ?



(b) Op welk koolstofatoom van het **kation** zal bij voorkeur nucleofiele substitutie plaatsvinden?

(c) Beschouw onderstaande reactie.



Verloopt deze reactie thermisch of moet zij fotochemisch geïnduceerd worden?