

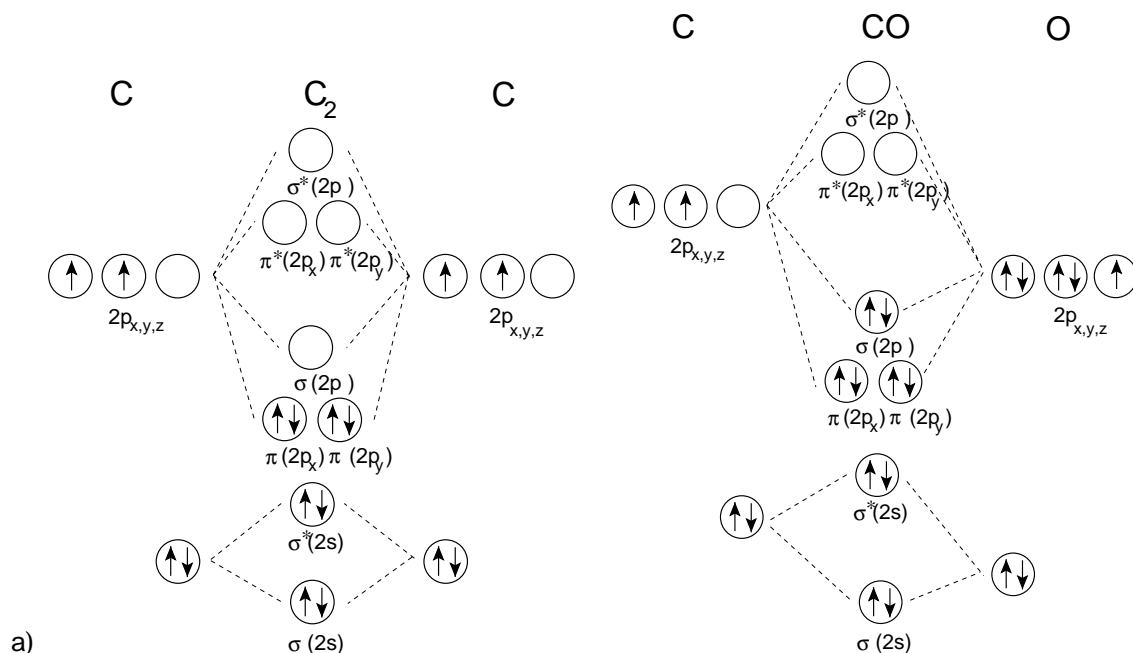
Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Lösungsblatt 23

22. 1. 2003

Lösung zu Aufgabe 23.1



b) siehe Lehrbücher

Lösung zu Aufgabe 23.2

Nach der *Hundschen Regel* sind ein $2p\pi_u$ -Elektron sowie das $2p\sigma_g$ -Elektron ungepaart. Der Gesamtspin ist damit gleich $S = 1$, und die Multiplizität hat den Wert $2S + 1 = 3$. Die Gesamtparität ist $g \times u = u$.

Lösung zu Aufgabe 23.3

a) Hückelmatrix:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha - E & 0 \\ \beta & 0 & 0 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

b)

Mit der Substitution $x = (\alpha - E)/\beta$ und unter Zuhilfenahme des Laplaceschen Entwicklungssatzes (Entwickeln nach der 2. Spalte) gilt:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = -1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} + x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} \\ = -x^2 + x^4 - 2x^2 = x^4 - 3x^2 = 0$$

Die Wurzeln lauten:

$$x_{1,2} = 0; \quad x_3 = \sqrt{3}; \quad x_4 = -\sqrt{3}$$

und die Eigenwerte damit

$$\underline{\underline{E_{1,2} = \alpha; \quad E_3 = \alpha + \sqrt{3}\beta; \quad E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta}}$$

- c) Eigenvektoren erhalten wir durch Einsetzen in die Hückelgleichung, explizites Ausschreiben aller Koeffizienten und Lösen des linearen Gleichungssystems.

Zunächst die einfachen, nicht entarteten Fälle: $x = \sqrt{3}$:

$$\begin{array}{cccccc} \sqrt{3}c_1 + & c_2 + & c_3 + & c_4 = & 0 \\ c_1 + & \sqrt{3}c_2 & & = & 0 \\ c_1 & & + & \sqrt{3}c_3 & = & 0 \\ c_1 & & & + & \sqrt{3}c_4 & = & 0 \end{array}$$

Gleichung 2-4 liefern: $c_2 = c_3 = c_4$.

$$\sqrt{3}c_1 + 3c_2 = 0 \rightarrow c_2 = -\frac{1}{\sqrt{3}}c_1$$

Normierung: $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$

$$\rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}; c_2 = c_3 = c_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

Analog $x = -\sqrt{3}$:

$$\begin{array}{cccccc} -\sqrt{3}c_1 + & c_2 + & c_3 + & c_4 = & 0 \\ c_1 - & \sqrt{3}c_2 & & = & 0 \\ c_1 & & - & \sqrt{3}c_3 & = & 0 \\ c_1 & & & - & \sqrt{3}c_4 & = & 0 \end{array}$$

Gleichung 2-4 liefern: $c_2 = c_3 = c_4$.

$$-\sqrt{3}c_1 + 3c_2 = 0 \rightarrow c_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}c_1$$

Normierung: $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$

$$\rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}; c_2 = c_3 = c_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

Die entarteten Fälle sind etwas schwieriger zu behandeln, da jede Linearkombination zweier Vektoren Eigenvektor ist:

$$\begin{array}{cccc} c_2 + & c_3 + & c_4 = & 0 \\ c_1 & & = & 0 \\ c_1 & & = & 0 \\ c_1 & & = & 0 \end{array}$$

Wir setzen folgende zwei Lösungen an, die garantiert voneinander linear unabhängig sind:

- $c_2 = 1 \rightarrow c_3 = c_4 = -\frac{1}{2}$
Normieren liefert:

$$c_1 = 0; c_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,8165; c_3 = c_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}} = -0,4082$$

- $c_2 = 0 \rightarrow c_3 = -c_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}$
Normieren liefert:

$$c_1 = c_2 = 0; c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}; c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

d) Ladungs- und Bindungsordnungsmatrix \mathcal{D} :

$$D_{kl} = \sum_i n_i c_{ik} c_{il}$$

Mit $n_1 = n_2 = 1$ (entartete Orbitale sind nach Hundscher Regel je einfach besetzt), $n_3 = 0$ und $n_4 = 2$ gilt:

$$\mathcal{D} = \begin{vmatrix} 1,000 & 0,577 & 0,577 & 0,577 \\ 0,577 & 1,000 & 0,000 & 0,000 \\ 0,577 & 0,000 & 1,000 & 0,000 \\ 0,577 & 0,000 & 0,000 & 1,000 \end{vmatrix}$$

N.B. Für das zentrale C-Atom ergibt sich durch Addition aller σ - und π -Bindungsordnungen eine Gesamt-Bindungsordnung von 4,77, also größer als 4!!!

Lösung zu Aufgabe 23.4

a) Ethen: 2 Elektronen im π -System aus 2 p_z -Orbitalen

HOMO: ohne Knoten LUMO: 1 Knotenfläche senkrecht zur Bindungsachse

Butadien: 4 Elektronen im π -System aus 4 p_z -Orbitalen

Die besetzten MO haben 0 bzw. 1 Knoten, das LUMO 2 Knoten

Cycloaddition von Ethen mit Ethen: Wechselwirkung von HOMO mit LUMO

keine Überlappung der Grenzorbitale mit gleichen Vorzeichen möglich

→ die Reaktion ist nicht „erlaubt“

Cycloaddition von Ethen mit Butadien: Wechselwirkung des HOMO von Ethen mit dem LUMO von Butadien

Überlappung mit gleichen Vorzeichen möglich → „erlaubte“ Reaktion

Die Kombination des HOMO von Butadien mit dem LUMO von Ethen wäre genauso möglich!

b) Photochemisch alles genau andersherum!