

Ime i prezime:

Broj indeksa:

Datum: 06. februar 2017.

---

1. (3p) Koji od sledećih izraza su svojstvene funkcije operatora  $d/dx$ ? Šta su svojstvene vrednosti?

a)  $x^2 \Rightarrow \frac{d}{dx}(x^2) = 2x$

b)  $e^{-4x^2} \Rightarrow \frac{d}{dx}(e^{-4x^2}) = -8xe^{-4x^2}$

c)  $3\ln(7x) \Rightarrow \frac{d}{dx}(3\ln(7x)) = \frac{3}{x}$

d)  $e^{-x} \Rightarrow \frac{d}{dx}(e^{-x}) = -e^{-x} \Rightarrow$  svojstvena vrednost je  $-1$

e)  $e^{-ix} \Rightarrow \frac{d}{dx}(e^{-ix}) = -ie^{-ix} \Rightarrow$  svojstvena vrednost je  $-i$

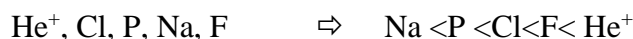
f)  $\sin(ax) \Rightarrow \frac{d}{dx}(\sin(ax)) = a \cos(ax)$

g)  $\cos(4x) + i\sin(4x) = e^{i4x} \Rightarrow \frac{d}{dx}(e^{i4x}) = 4ie^{i4x} \Rightarrow$  svojstvena vrednost je  $4i$

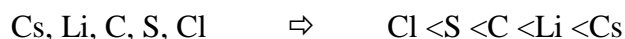
2. (2p) a) Objasniti činjenicu da je drugi jonizacioni potencijal kiseonika (35,15 eV) veći od drugog jonizacionog potencijala fluora (34,98 eV).

$F^+$  ima elektronsku konfiguraciju  $1s^2 2s^2 2p^4$  pa se u drugoj jonizaciji uklanja elektron koji ima jako nepovoljnu kulonovsku interakciju a nema stabilizujuće interakcije izmene.

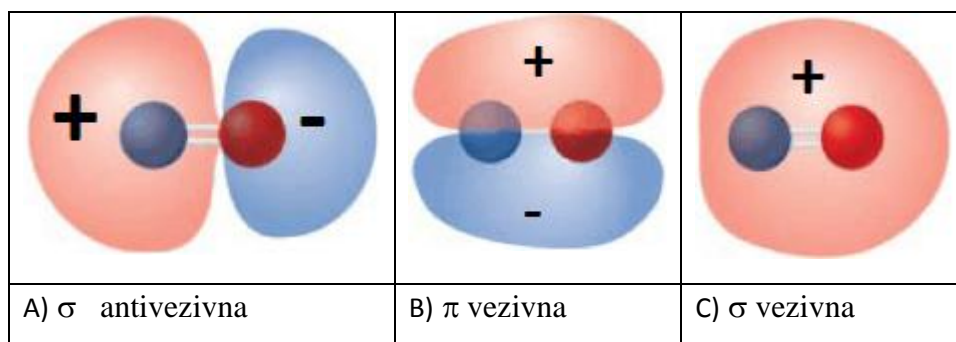
3. (1p) b) Na osnovu znanja o elektronskoj strukturi elemenata poredati sledeće supstance prema porastu oksidacione sposobnosti:



- (1p) c) Poredati sledeće supstance prema porastu redukcionne sposobnosti:



4. (1,5p) Slede tri valentne MO za molekul CO. Identifikujte ih kao  $\sigma$  ili  $\pi$  i navedite da li su **vezivne** ili **antivezivne**.

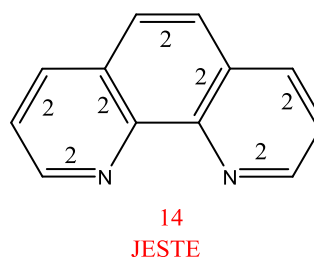
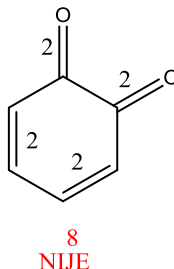
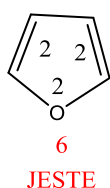
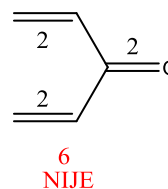
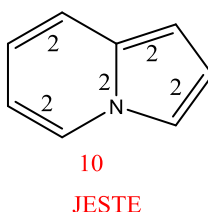
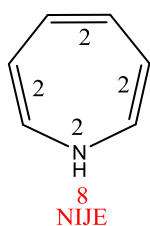


5. (8p) Primeniti Huckelovu teoriju na alilni sistem dat na slici ispod. Naći svojstvene vrednosti i svojstvene vektore(MO). Nacrtati ih. Popuniti dobijene orbitale odgovarajućim elektronima za slučaj alilnog katojna, radikala i anjona. Navesti HOMO I LUMO za svaki od slučajeva.



Dobili ste 4 strane skracenih materijala za Huckela. Detaljno rešenje je na Str 3.

6. (3p) a) Koliko  $\pi$ -elektrona ima u svakom od sledećih neutralnih molekula? Koji od njih su aromatični?



- (1p) b) Poredati po aromatičnosti furan, pirol i tiofen. **Kratko** obrazložiti odgovor.

Elektroni sa manje elektronegativnih elemenata više ulaze u delokalizaciju.

furan < pirol < tiofen

7. (2.5p) Napisati Slaterovu determinant za atom He. Razviti je. Pokazati šta se dešava kada dva elektrona zamene mesta.

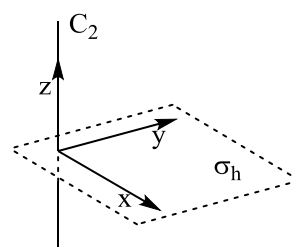
$$\Psi(\text{He}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_{\uparrow}(1) \cdot 1s_{\downarrow}(2) - 1s_{\uparrow}(2) 1s_{\downarrow}(1))$$

$$\Psi_2(1,2) = 1s_{\uparrow}(1)1s_{\downarrow}(2) - 1s_{\uparrow}(2)1s_{\downarrow}(1) \xrightarrow{\text{zamena mesta elektronima 1 i 2}} \Psi_2(2,1) = 1s_{\uparrow}(2)1s_{\downarrow}(1) - 1s_{\uparrow}(1)1s_{\downarrow}(2) = -\Psi_1(1,2)$$

Talasna funkcija menja znak!

8. (3p) Upisati nedostajuće karaktere u tablicu karaktera za  $C_{2h}$  grupu koristeći osnovne funkcije date u desnim kolonama tablice. Kako se u  $C_{2h}$  grupi simetrije obeležava  $f_{xyz}$  orbitala?

$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$xy, x^2, y^2, z^2$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$	

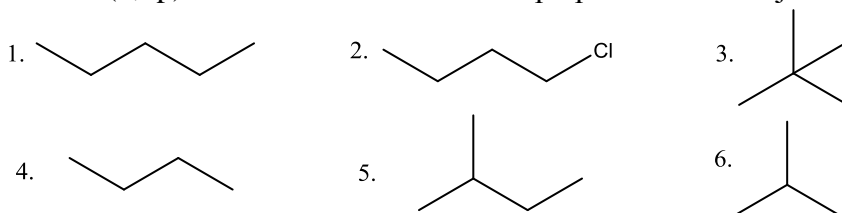


$$C_2 x = -x \quad i z = -z \quad i x = -x$$

$$\sigma_h z = -z \quad \sigma_h x = x \quad \sigma_h (x \cdot z) = x \cdot (-z) = -xz$$

xyz se može dobiti na više načina ( $x \cdot y \cdot z$ ,  $xy \cdot z$ ,  $xz \cdot y$ ,  $x \cdot yz$ ) i svi, naravno, daju isti rezultat:  $xy \cdot z = A_g \cdot A_u = A_u$

9. (1,5p) Poređati sledeće molekule po porastu tačke ključanja:



$$6 < 4 < 3 < 5 < 1 < 2$$

10. (1,5p) Da li u sledećim rastvorima dolazi do građenja vodoničnih veza:

A) hloroform ( $\text{CHCl}_3$ )	DA	NE
B) aceton ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ )	DA	NE
B) njihova smeša	DA	NE

11. (4p) Napisati da li su sledeći ligandi  $\pi$ -donori,  $\pi$ -akceptori ili samo  $\sigma$ -donori ( $\text{CO}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PF}_3$ , 2,2'-bipiridin). Poređati  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{CO}$  i  $\text{NH}_3$  po jačini cepanja ligandnog polja (spektrohemijski niz liganada).

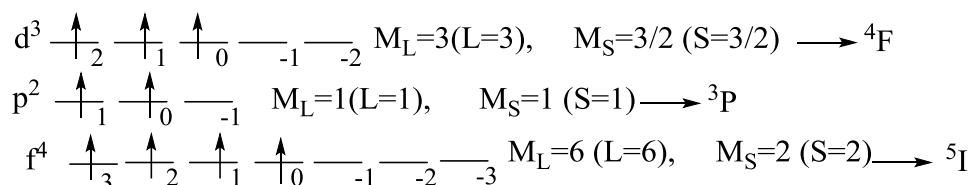
$\pi$ -donori:  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

$\pi$ -akceptori:  $\text{CO}$ ,  $\text{PF}_3$ , 2,2'-bipiridin

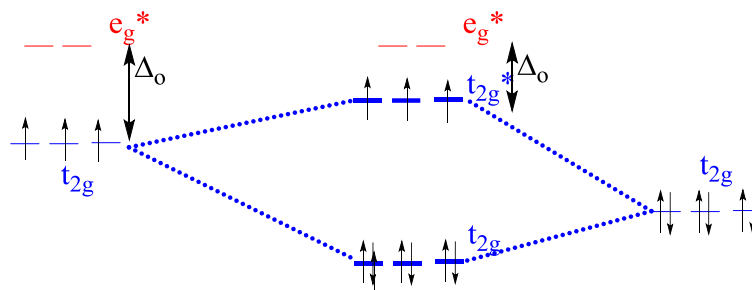
samo  $\sigma$ -donori:  $\text{NH}_3$



12. (3p) Odrediti osnovni term za sledeće elektronske konfiguracije:  $d^3$  (V),  $p^2$  (C),  $f^4$  (Nd).



13. (2p) Nacrtati MO dijagram koji pruža objašnjenje o tome kako  $\pi$ -donorski ligandi uticu na cepanje u oktaedarskom polju.

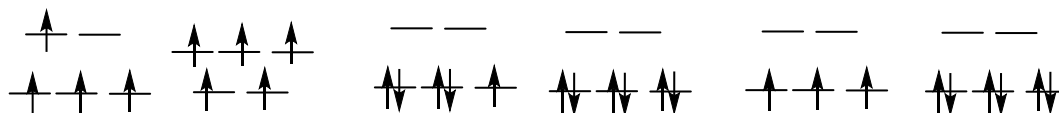
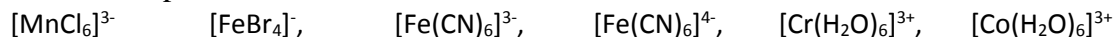


14. (2p) Koji od navedenih molekula spadaju u  $C_{2v}$  grupu simetrije?

1. Piridin ;      2.  $\text{H}_2\text{CCl}_2$ ;      3. eten ;  
4.  $\text{H}_2\text{C=O}$  ;      5.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$       6. etin

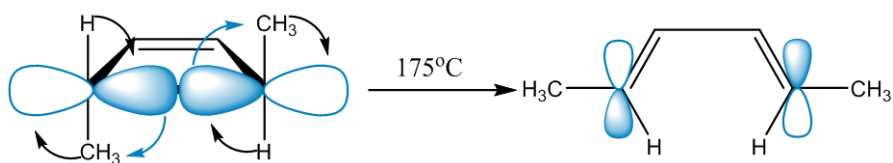
A) 1, 2, 4, 6;    B) 1, 3, 5;    **C) 1, 2, 4;**    D) 2, 3, 4;    E) 2, 4, 6;    F) 2, 4, 5, 6;    G) 1, 2, 4, 6

15. (4.5p) Napisati elektronsku konfiguraciju centralnog metalnog jona za sledeće komplekse:

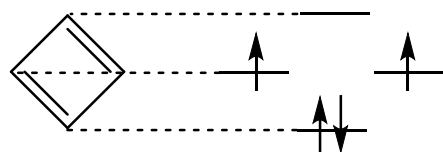


16. (2.5p) Eelektrociklične reakcije mogu teći i u *obrnutom* smeru. Predvideti proizvod sledećeg procesa(dopisati dvostruke veze i relativnu orijentaciju grupa) i objasniti stereospecifičnost pomoću odgovarajućih orbitala:

Pošto je reakcija pod termičkim uslovima, veza u ciklobutenu se raskida tako da se dobije HOMO diena(sa različito usmerenim orbitalama na krajevima).



17. (2p) Ciklobutadien je egzotični molekul čija elektronska struktura je i danas zanimljiva za proučavanje. U kontekstu jednostavne Huckelove teorije predvidite da li bi se za njega moglo očekivati singletno ili tripletno osnovno stanje. Da li su ova stanja Jahn-Teller aktivna?



U kontekstu jednostavne Huckelove teorije tripletno stanje bi trebalo da ima nižu energiju. Singletno stanje je degenerisano (može se napisati na više načina, pokušajte), i usled toga je Jahn-Teller aktivno. *Ozbiljniji proračuni pokazuju da singletno i tripletno stanje imaju blisku energiju (ovo nije bilo deo pitanja ☺)*

18. (3p) Data je tablica mikrostanja za  $f^2$  konfiguraciju. Naći sve termine i odrediti najstabilniji.

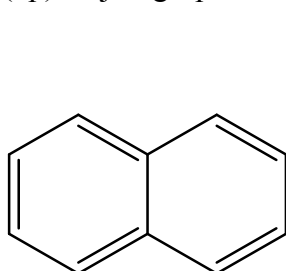
$f^2$	1	0	-1
6			
5			
4			
3			
2			
1			
0			
-1			
-2			
-3			
-4			
-5			
-6			

$^1I$ ,  $^3H$ ,  $^1G$ ,  $^3F$ ,  $^1D$ ,  $^3P$ ,  $^1S$ . Osnovno stanje je  $^3H$ .

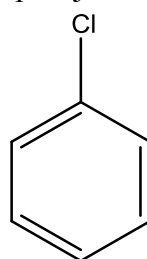
19. (2.5p) Data je gornja polovina tablice za mikrostanja koja pripadaju  $d^2$  konfiguraciji. Popuniti je. (Ne traže se termini već da u svako polje ubacite odgovarajući broj mikrostanja)

$d^2$	1	0	-1
4		•	
3	•	• •	•
2	•	• • •	•
1	• •	• • • •	• •
0	• •	• • • • •	• •

20. (5p) Kojim grupama simetrije pripadaju sledeći molekuli?



$D_{2h}$



$C_{2v}$

$CHCl_3$

$C_{3v}$

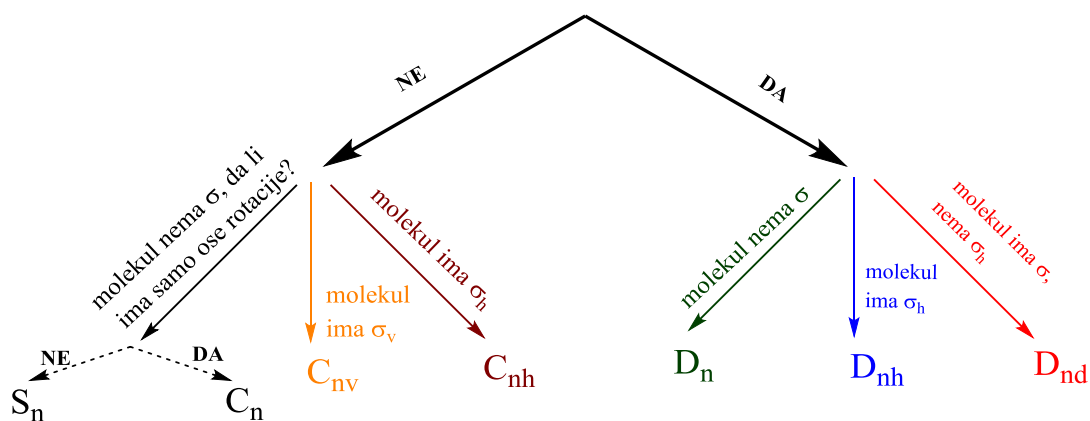
$CH_2Cl_2$

$C_{2v}$

$CH_3Cl$

$C_{3v}$

Pronaći osu najvišeg reda,  $C_n$ . Da li molekul ima  $n$   $C_2$  koje su normalne na  $C_n$ ?  
(ako je glavna osa  $C_2$ , treba da ima 2  $C_2$  koje su normalne, ako je glavna osa  $C_3$ , treba da ima 3  $C_2$ , ...)



$[\text{FeF}_6]^{3-} \Rightarrow$  **slabo polje**, Osnovno stanje kompleksa:  ${}^6\text{A}_{1g}$

Zabranjeni prelazi: svi

Osnovno stanje atoma:  ${}^6\text{S}$

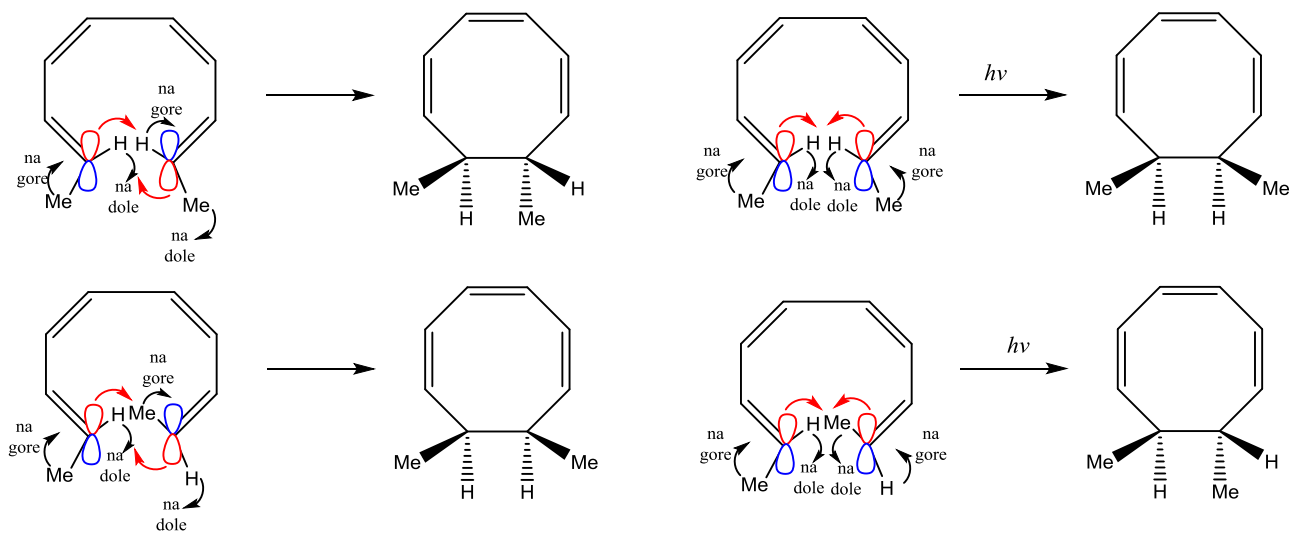
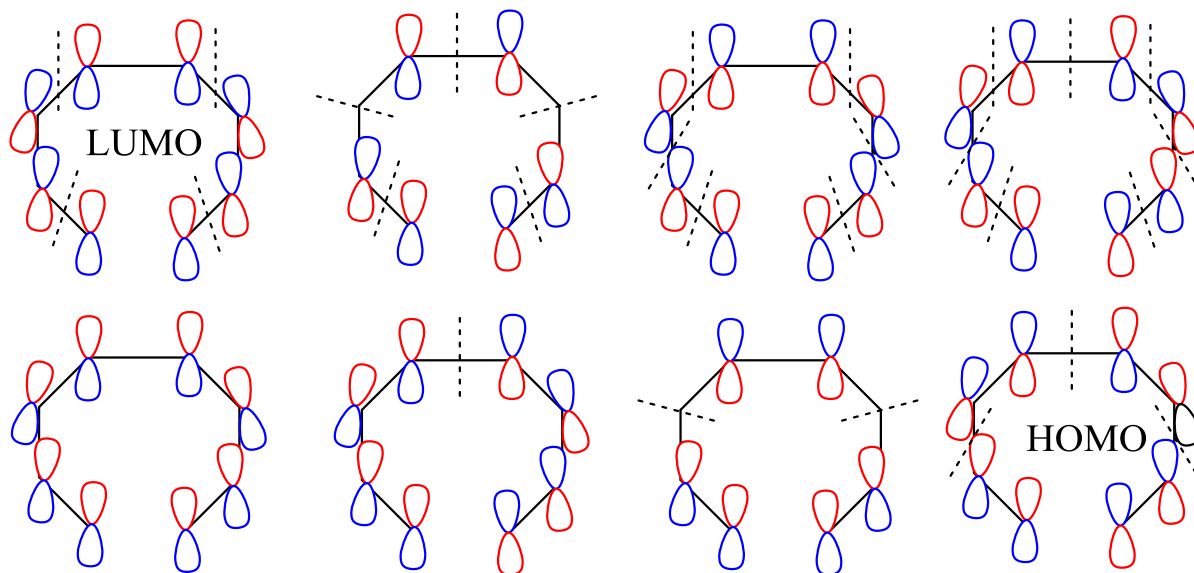
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \Rightarrow$  **jako polje**, Osnovno stanje kompleksa:  ${}^2T_{2g}$

Dozvoljeni prelazi:  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2E_g, {}^2A_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{2g}, {}^2A_{2g}, {}^2T_{1g}, {}^2A_{1g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{1g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^2A_{2g}, {}^2T_{1g}, {}^2E_g$

Zabranjeni prelazi: svi ostali

Dodatni zadaci:

- (7p) Predstaviti sve  $\pi$ -orbitale oktatetraena (na slici ispod imate skelet sa cvornim ravnima, koji treba da obojite da bi se video znak talasne funkcije) i na osnovu onih koje su odgovorne za reaktivnost pretpostaviti proizvode i objasniti selektivnost prikazanih reakcija (dopisati dvostruke veze i relativnu orijentaciju grupa):





2. (3p) Naći komutator sledećih matrica.  $A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$

$$[A, B] = A \cdot B - B \cdot A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

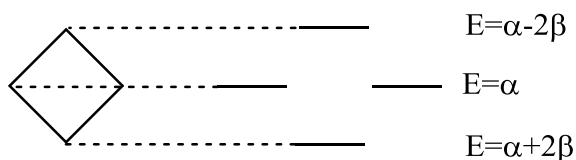
3. (6p) Naći svojstvene vrednosti za ciklobutadien Huckelovom metodom.



$$H = \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} \Rightarrow \det \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} = 0 = x \begin{bmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{bmatrix} - 1 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & x \end{bmatrix} - 1 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ x & 1 & 0 \end{bmatrix} =$$

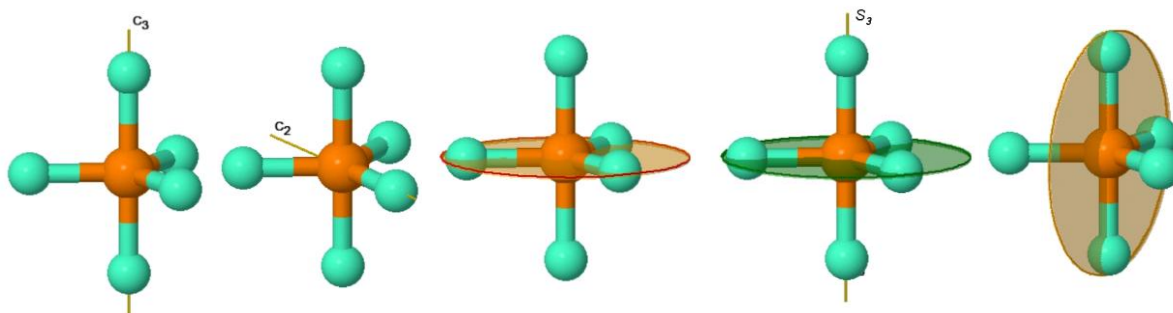
$$x(x(x^2 - 1) - 1(x - 0)) - 1(1(x^2 - 1) - 1(0 - 1)) - 1(1(1 - 0) + 1(x^2 - 1)) = x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4)$$

Svojstvene vrednosti su  $x = 0, 0, \pm 2$ , odnosno



4. (10p) Koje simetrijske reprezentacije obrazuju ligandi koji grade  $\sigma$ -vezu sa metalom u TBP okruženju? Sa kojim orbitalama sa metala će oni intereagovati?

Pomoć: aksijalne i ekvatorijalne ligande posmatrajte odvojeno (jer ne prelaze jedni u druge primenom operacija simetrije). Karakter vaše reprezentacije dobijate tako što posmatrate koliko orbitala ostaje na mestu nakon primene operacija simetrije.



$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y) \quad (x^2 - y^2, 2xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y) \quad (xz, yz)$
$\Gamma_{eq}$	3	0	1	3	0	1	Orbitale liganda koje ostaju na mestu
$\Gamma_{ax}$	2	2	0	0	0	2	Orbitale liganda koje ostaju na mestu

$\Gamma_{eq}$  ( $A_1'$  se može preklapati sa  $d_{z^2}$  i s orbitalama metala a  $E'$  sa parovima ( $p_x, p_y$ ) i ( $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ ) )  
 $\Gamma_{ax}$  ( $A_1'$  se može preklapati sa  $d_{z^2}$  i s orbitalama metala a  $A_2''$  sa  $p_z$ )

5. (3p) Hamiltonijan linearnog molekula komutira sa  $L_z$ ,  $[H, L_z] = 0$ , i na osnovu

njegove svojstvene vrednosti se obeležavaju stanja  $\Rightarrow$

$M_L$	0	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$	...
stanje	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Gamma$	...

Takođe,  $[H, \sigma_v] = 0^1$ . Međutim,  $[L_z, \sigma_v] \propto M_L$  i osim ako je  $M_L = 0$  oni ne komutiraju. Koja od sledećih tvrdnji je tačna:

- a) Stanja se mogu obeležavati samo sa  $M_L$
- b) Stanja se mogu obeležavati samo sa  $\pm$
- c) Stanja se mogu obeležavati samo sa  $M_L$ , osim ako je  $M_L = 0$ , tada se mogu obeležiti i sa  $\pm$
- d) Stanja se mogu obeležavati samo sa  $\pm$ , osim ako je  $M_L = 0$ , tada se mogu obeležiti i sa  $M_L$
- e) Stanja se mogu obeležavati sa  $M_L$  ili  $\pm$ , ne sa oba, osim ako je  $M_L = 0$ , kada mogu sa oba
- f) Stanja se uvek mogu obeležavati sa  $M_L$  ili  $\pm$ , ne sa oba
- g) Stanja se uvek mogu obeležavati sa  $M_L$  i  $\pm$

Stanja linearnih molekula se obeležavaju apsolutnom vrednošću  $M_L$ , osim  $\Sigma$  stanja kod koga je  $M_L = 0$ , i kod koga se koristi i  $\pm$  ( $\Sigma^+$  i  $\Sigma^-$ ). Kada postoji centar inverzije, dodaje se (g,u).

6. Izvesti sve termine za  $p^4$  konfiguraciju. Naći osnovni term.

$p^4$  ima iste termine kao  $p^2$ . Materijali sa vežbi (vezbe\_THV\_4\_i\_5.pdf, str 22-23)

<sup>1</sup> $\sigma_v$  je ravan koja sadrži osu molekula (svojstvene vrednosti su + i -, prema tome da li  $\psi$  menja znak pri refleksiji)