HEMIJSKI FAKULTET– Univerzitet u Beogradu
ISPIT IZ TEORIJE HEMIJSKE VEZE

Ime i prezime: Broj indeksa:

Datum: 16. januar 2017.

2. (2p) Da li su sledeći vektori(matrice) $V_1 = \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix}$, $V_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \end{bmatrix}$ ortogonalni? Normirati ih.

$$V_1^\dagger V_2 = \begin{bmatrix} 2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \end{bmatrix} = 0 \quad ortogonalni \quad su!$$

$$V_1^\dagger V_1 = \begin{bmatrix} 2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix} = 4, V_1^{norm} = \frac{1}{\sqrt{4}} \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$V_2^\dagger V_2 = \begin{bmatrix} 0 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \end{bmatrix} = 9, V_2^{norm} = \frac{1}{\sqrt{9}} \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 0 \\ 3 \end{bmatrix}$$

3. (2p) Izračunati determinantu $B = \begin{pmatrix} 1 & 3 & -2 & 4 \\ 1 & 4 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 3 \\ 1 & 3 & -2 & 4 \end{pmatrix}$.

$$B = \begin{pmatrix} \cancel{1} & \cancel{3} & \cancel{-2} & \cancel{4} \\ 1 & 4 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 3 \\ \cancel{1} & \cancel{3} & \cancel{-2} & \cancel{4} \end{pmatrix} = 0$$

4. (1p) Proverite da li je sledća matrica $H = \begin{bmatrix} 2 & i \\ -i & 3 \end{bmatrix}$ ermitska?

$$H^\dagger = \begin{bmatrix} 2 & i \\ -i & 3 \end{bmatrix}^{*T} = \begin{bmatrix} 2 & -i \\ +i & 3 \end{bmatrix}^T = \begin{bmatrix} 2 & i \\ -i & 3 \end{bmatrix}$$

$$Jeste,\ jer\ je\ H^\dagger = H$$

5. (2p) Poređati sledeće vrste po porastu atomskog radijusa:

Vrste su izoelektronske, pa se relativna veličina jona može proceniti iz naelektrisanja jezgra:

$Al^{3+} < Mg^{2+} < Na^{+} < F^{-} < O^{2-} < N^{3-}$

6. (1p) Zaokružite elektronsku konfiguraciju molekula NO.

a) $1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 3\sigma^2\ 4\sigma^2\ 5\sigma^2\ 1\pi^4\ 2\pi^1$

b) $1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 3\sigma^2\ 4\sigma^2\ 1\pi^4\ 5\sigma^2\ 2\pi^2$

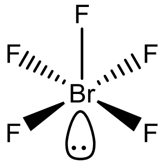
c) $1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 3\sigma^2\ 4\sigma^2\ 5\sigma^2\ 1\pi^1$

d) $1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 3\sigma^2\ 4\sigma^2\ 5\sigma^2\ 1\pi^2$

7. (2p) Uporediti relativne stabilnosti NO^-, NO i NO^+.

Iz prethodnog zadatka se vidi da NO ima jedan electron u π* (2π) orbital, redosled stabilnosti je $NO^+ > NO > NO^-$

9. a) (1p) Nacrtati Lewis-ovu strukturu BrF_5 jona.



b) (1p) Na osnovu VSEPR teorije odrediti molekulsku geometriju ovog jona.

Kvadratna piramida

11. (3p) +3 je najčešće oksidaciono stanje u seriji 4*f* elemenata. Obajsniti zašto Gd ima nižu treću energiju jonizacije od Eu? Na osnovu trenda u $\mathbf{I_3}$, za koje atome očekujete da će graditi 2+ jone?

Materijali sa vežbi(vezbe_THV_4_i_5.pdf, str 5)

13. (2p) Napisati elektronsku konfiguraciju atoma Cr, i **kratko** objasniti zašto ste se odlučili na taj izbor.

Materijali sa vežbi(vezbe_THV_4_i_5.pdf, str 7-8)

14. (4p) Napisati SD za atom Li. Razviti determinantu.

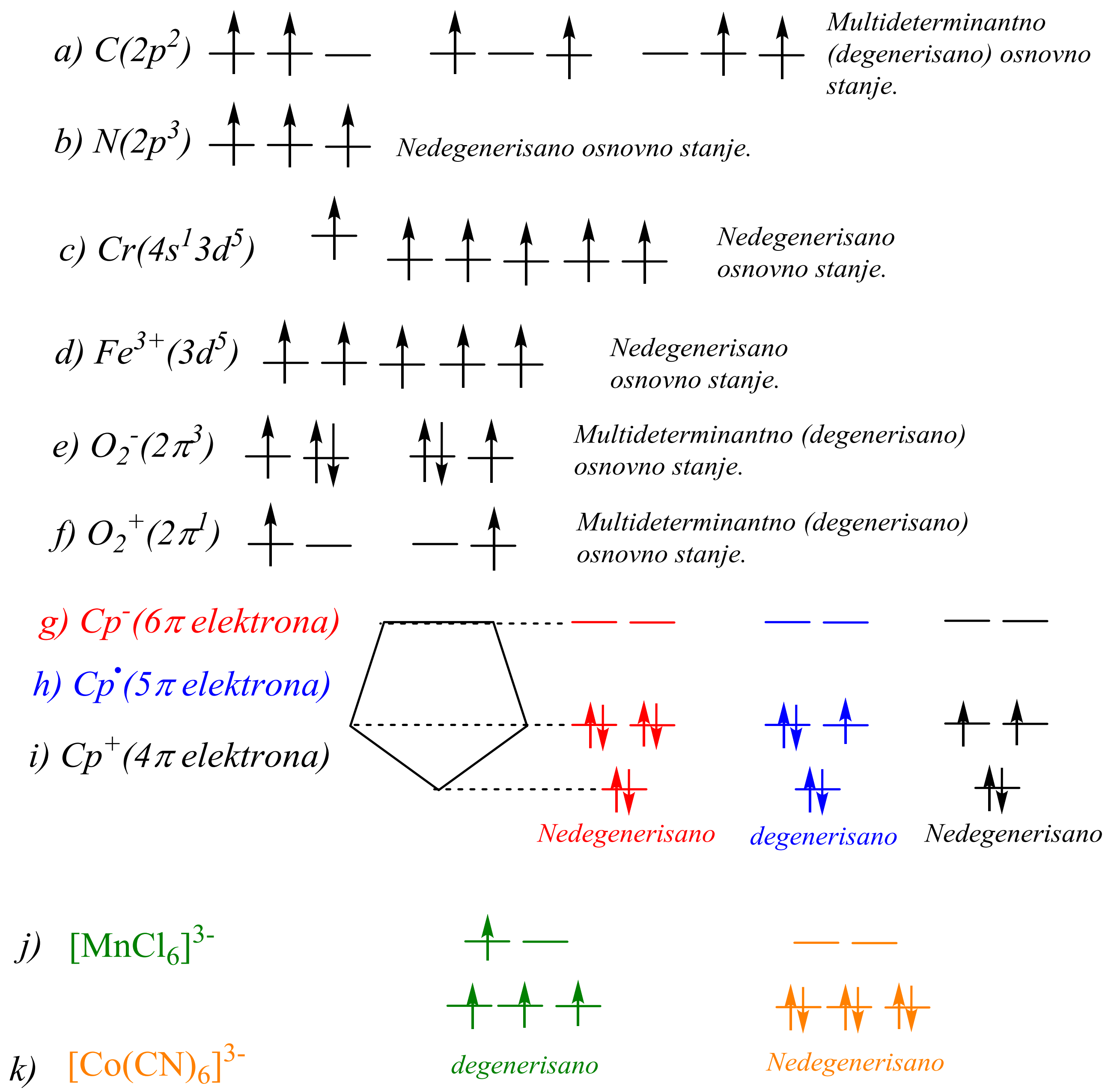
$$SD(Li)=\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1) & 1s_{\downarrow}(1) & 2s_{\uparrow}(1) \\ 1s_{\uparrow}(2) & 1s_{\downarrow}(2) & 2s_{\uparrow}(2) \\ 1s_{\uparrow}(3) & 1s_{\downarrow}(3) & 2s_{\uparrow}(3) \end{pmatrix}=$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(1s_{\uparrow}(1)\begin{pmatrix} 1s_{\downarrow}(2) & 2s_{\uparrow}(2) \\ 1s_{\downarrow}(3) & 2s_{\uparrow}(3) \end{pmatrix}-1s_{\uparrow}(2)\begin{pmatrix} 1s_{\downarrow}(1) & 2s_{\uparrow}(1) \\ 1s_{\downarrow}(3) & 2s_{\uparrow}(3) \end{pmatrix}+1s_{\uparrow}(3)\begin{pmatrix} 1s_{\downarrow}(1) & 2s_{\uparrow}(1) \\ 1s_{\downarrow}(2) & 2s_{\uparrow}(2) \end{pmatrix}\right)=$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix} 1s_{\uparrow}(1)1s_{\downarrow}(2)2s_{\uparrow}(3)-1s_{\uparrow}(1)1s_{\downarrow}(3)2s_{\uparrow}(2)-1s_{\uparrow}(2)1s_{\downarrow}(1)2s_{\uparrow}(3)+ \\ +1s_{\uparrow}(2)1s_{\downarrow}(3)2s_{\uparrow}(1)+1s_{\uparrow}(3)1s_{\downarrow}(1)2s_{\uparrow}(2)-1s_{\uparrow}(3)1s_{\downarrow}(2)2s_{\uparrow}(1) \end{pmatrix}$$

15. (11p) Koji od sledećih atoma, jona i molekula ima multideterinantno (degenerisano) osnvno stanje:

a) C, b) N, c) Cr, d) Fe^{3+}, e) O_2^-, f) O_2^+, g)Cp^-, h)$Cp^{\cdot}$, i)Cp^+, j)$[MnCl_6]^{3-}$, k)$[Co(CN)_6]^{3-}$



16. (3p) a) Odredti da li su sledeći ligandi π-donori, π-akceptori ili samo σ-donori: $CH_3C{\equiv}N$, NH_3, N**O**$_2^-$, **N**O_2^-, Py, Cl^-

π-donori: N**O**$_2^-$, Cl^-

π-akceptori: $CH_3C{\equiv}N$, **N**O_2^-, Py

samo σ-donori: NH_3

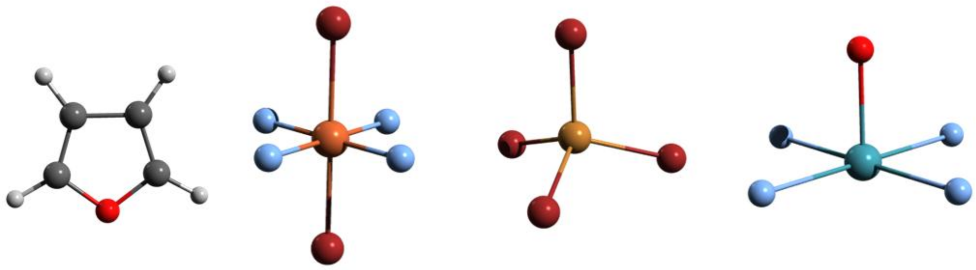
b) (1.5p) Ko izaziva jače cepanje ligandnog polja: H_2O ili OH^-. **Kratko** objasniti.

OH^- Izaziva slabije cepanje jer je jači π-donor

c) (1.5p) Da li je veza Fe-C verovatnija od veze Fe-N u jonu $[Fe(CN)_6]^{4-}$? Zašto?

Fe-C veza je verovatnija, jer je HOMO dominantno na C(jedno od prethodnih pitanja)

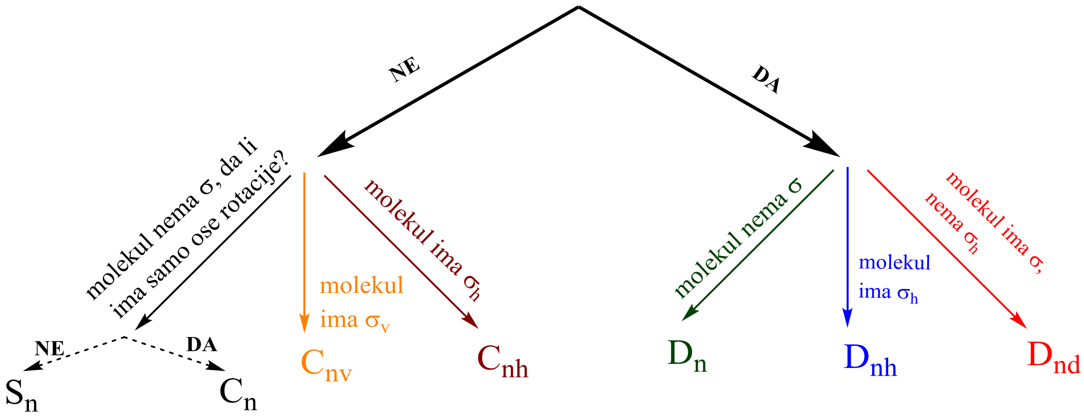
17. (4*1.5=6) Odrediti grupe simetrije kojima pripadaju sledeci molekuli i napisati ispod njih:



C_{2v} D_{4h} T_d C_{4v}

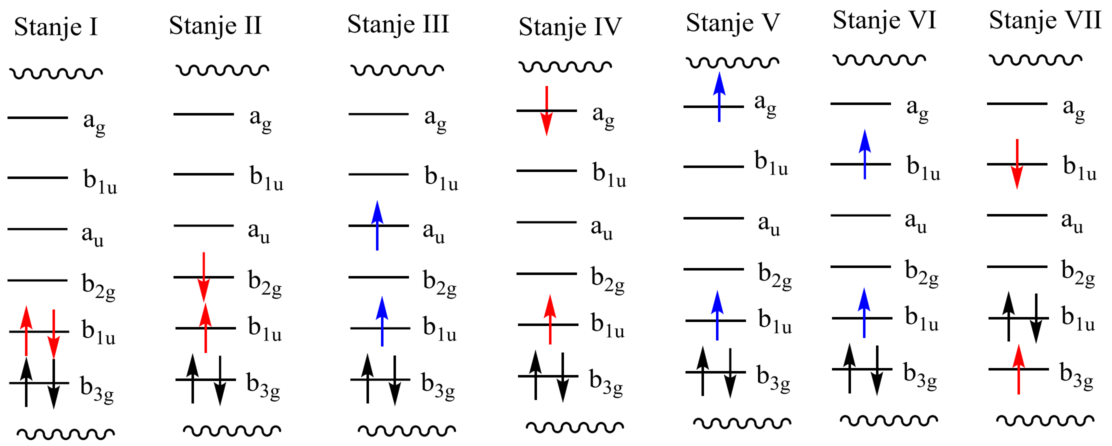
Pronaći osu najvišeg reda, C_n. Da li molekul ima n C_2 koje su normalne na C_n?

(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, ...)



18 . Na slici ispod su date osnovna(Stanje I) i neke ekscitovane konfirutacije etena(Stanja II-VII).

a) (7p) Napisati oznaku ukupnog elektronskog stanja ispod svake konfiguracije.



Stanje I	Stanje II	Stanje III	Stanje IV	Stanje V	Stanje VI	Stanje VII
$^{1}A_{g}$	$^{1}B_{3u}$	$^{3}B_{1g}$	$^{1}B_{1u}$	$^{3}B_{1u}$	$^{3}A_{g}$	$^{1}B_{2u}$
	$B_{1u}\cdot B_{2g}$	$B_{1u}\cdot A_{u}$	$B_{1u}\cdot A_{g}$	$B_{1u}\cdot A_{g}$	$B_{1u}\cdot B_{1u}$	$B_{3g}\cdot B_{1u}$

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	–1	–1	1	1	–1	–1	R_z	xy
B_{2g}	1	–1	1	–1	1	–1	1	–1	R_y	xz
B_{3g}	1	–1	–1	1	1	–1	–1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	–1	–1	–1	–1		
$\boldsymbol{B_{1u}}$	1	1	–1	–1	–1	–1	1	1	$\boldsymbol{z}$	
$\boldsymbol{B_{2u}}$	1	–1	1	–1	–1	1	–1	1	$\boldsymbol{y}$	
$\boldsymbol{B_{3u}}$	1	–1	–1	1	–1	1	1	–1	$\boldsymbol{x}$	

b) (9p) Razmotrite prelaze iz osnovnog u stanja II, III, IV, V, VI i VII. Za svaki recite da li **spinski** i **orbitalno** dozvoljen ili zabranjen.

Kratak i pojednostavljen uvod, pošto nemate materijale iz ove oblasti:

Matrični element $\int \Psi^{*}_{\substack{osnovno \\ stanje(o.s.)}} \cdot \hat{\mu} \cdot \Psi_{\substack{ekscitovano \\ stanje(e.s.)}} dv$ mora biti različit od nule da bi prelaz bio dozvoljen.

Pošto se Ψ može napisati kao proizvod spinskog i orbitalnog dela, i kako operator električnog dipolnog momenta ne deluje na spin, imamo

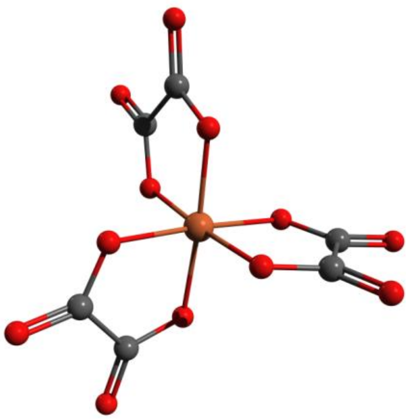
$$\int \left(\psi^{*}_{\substack{orbitalno \\ o.s.}} \cdot \psi^{*}_{\substack{spinsko \\ o.s.}} \right) \cdot \hat{\mu} \cdot \left(\psi_{\substack{orbitalno \\ e.s.}} \cdot \psi_{\substack{spinsko \\ e.s.}} \right) \underset{\substack{prostorne \\ koordinate}}{dV} \ \underset{\substack{spinske \\ koordinate}}{ds} = \underbrace{\int \psi^{*}_{\substack{orbitalno \\ o.s.}} \cdot \hat{\mu} \cdot \psi_{\substack{orbitalno \\ e.s.}} dV}_{\neq 0 \text{ samo kada izraz pod integralom pripada totalnosimetričnoj reprezentaciji (prva u tablici)}} \cdot \underbrace{\int \psi^{*}_{\substack{spinsko \\ o.s.}} \cdot \psi_{\substack{spinsko \\ e.s.}} ds}_{=0 \text{ kada su o.s. i e.s. različitog spina}}$$

Električni dipolni momenti je vektor, pa se može predstaviti preko svoje tri komponente: $\vec{\mu} = \vec{\mu}_x + \vec{\mu}_y + \vec{\mu}_z$ (koje se simetrijski ponašaju kao x (B_{1u}), y (B_{2u}) i z (B_{3u}) koordinate).

Usled toga što ne postoje materijali za ovaj zadatak, rešenje je dato sa svim sitnim detaljima, **ne morate toliko toga da pišete na ispitu**!

prelazi	*orbitalno*	*spinski*	
$I \to II\left({}^1A_g \to {}^1B_{3u}\right)$	$\overbrace{A_g}^{o.s.} \cdot \left(\overbrace{B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}}^{\mu_x,\mu_y,\mu_z} \right) \cdot \overbrace{B_{3u}}^{e.s.} \Rightarrow$ $A_g \cdot B_{3u} \cdot B_{3u} = A_g \neq 0$ *dozvoljen*	$1 \to 1$	*dozvoljen*
$I \to III\left({}^1A_g \to {}^3B_{1g}\right)$	$\overbrace{A_g}^{o.s.} \cdot \left(\overbrace{B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}}^{\mu_x,\mu_y,\mu_z} \right) \cdot \overbrace{B_{1g}}^{e.s.} \neq A_g$ *zabranjen*	$1 \to 3$	*zabranjen*
$I \to IV\left({}^1A_g \to {}^1B_{1u}\right)$	$\overbrace{A_g}^{o.s.} \cdot \left(\overbrace{B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}}^{\mu_x,\mu_y,\mu_z} \right) \cdot \overbrace{B_{1u}}^{e.s.} \Rightarrow$ $A_g \cdot B_{1u} \cdot B_{1u} = A_g \neq 0$ *dozvoljen*	$1 \to 1$	*dozvoljen*
$I \to V\left({}^1A_g \to {}^3B_{1u}\right)$	$\overbrace{A_g}^{o.s.} \cdot \left(\overbrace{B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}}^{\mu_x,\mu_y,\mu_z} \right) \cdot \overbrace{B_{1u}}^{e.s.} \Rightarrow$ $A_g \cdot B_{1u} \cdot B_{1u} = A_g \neq 0$ *dozvoljen*	$1 \to 3$	*zabranjen*
$I \to VI\left({}^1A_g \to {}^3A_g\right)$	$\overbrace{A_g}^{o.s.} \cdot \left(\overbrace{B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}}^{\mu_x,\mu_y,\mu_z} \right) \cdot \overbrace{A_g}^{e.s.} \neq A_g$ *zabranjen*	$1 \to 3$	*zabranjen*
$I \to VII\left({}^1A_g \to {}^1B_{2u}\right)$	$\overbrace{A_g}^{o.s.} \cdot \left(\overbrace{B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}}^{\mu_x,\mu_y,\mu_z} \right) \cdot \overbrace{B_{2u}}^{e.s.} \Rightarrow$ $A_g \cdot B_{2u} \cdot B_{2u} = A_g \neq 0$ *dozvoljen*	$1 \to 1$	*dozvoljen*

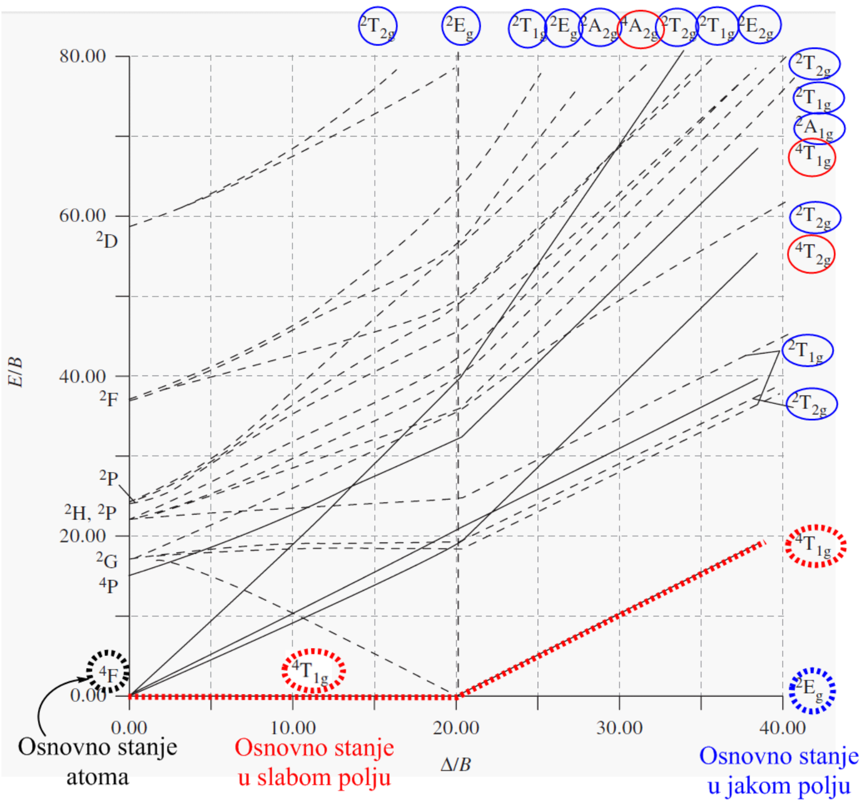
19 . (2p) $[Fe(ox)_3]^{3-}$ pripada D_3 grupi simetrije, i poseduje identicnost, C_3 i C_2 osu simetrije. Da li je ovaj molekul hiralan? **Kratko** bjasniti.



Jeste, ne poseduje ni jednu S_n osu.

24. (5p) Na osnovu Tanabe-Šugano-vog dijagrama odrediti koji je osnovni term slobodnog metalnog jona, kao i u oktaedarskom okruženju za $[CoF_6]^{4-}$. Nabrojati dozvoljene i zabranjene prelaze.

Tanabe-Šuganov dijagramkoji je dat sadrži sva stanja(da biste što više naučili iz ovog rešenja), onaj iz zadatka je sadržao samo neka.



Osnovno stanje atoma: ^4F

$[CoF_6]^{4-}$ ⇨slabo polje, Osnovno stanje kompleksa: $^4T_{1g}$

Dozvoljeni prelazi: $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^4T_{1g}, {}^4A_{2g}$

Zabranjeni prelazi: svi ostali

25. (5p) Na osnovu Tanabe-Sugano-vog dijagrama(iz prethodnog zadatka) odrediti koji je osnovni term slobodnog metalnog jona, kao i u oktaedarskom okruženju za $[Co(CN)_6]^{4-}$. Nabrojati dozvoljene i zabranjene prelaze..

Osnovno stanje atoma: ^4F

$[Co(CN)_6]^{4-}$ ⇨jako polje, Osnovno stanje kompleksa: ^2E_g

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

Zabranjeni prelazi: svi ostali

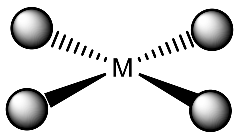
Dodatni zadatak:

1. (18p)Napisati sve termove za d^3 konfiguraciju. Naći osnovni term.

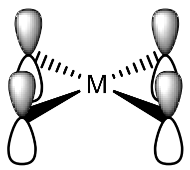
Izvođenje: **Materijali sa vežbi(vezbe_THV_4_i_5.pdf, str 20-22)**

Kraći način: Kako d^7 i d^3 imaju iste termove, samo prepišete stanja atoma sa Tanabe-Šuganovog dijagrama koji se nalazi na prethodnoj strani.

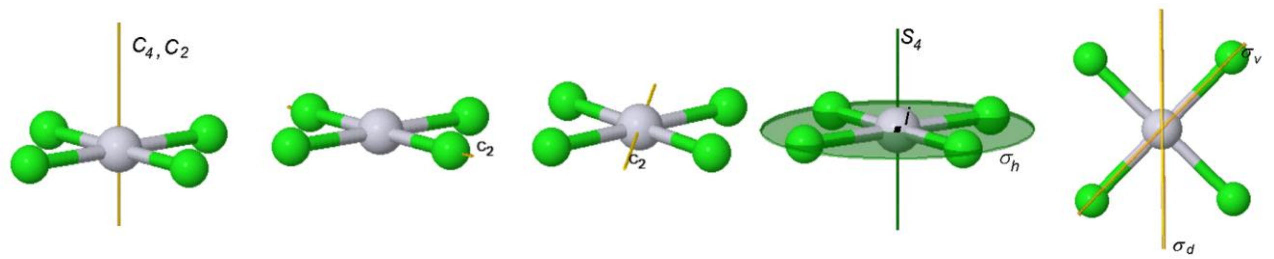
2. (10p+10p) Koje simetrijske reprezentacije obrazuju 4 liganda koja grade σ-vezu sa metalom u kvadratno planarnom okruženju? Sa kojim orbitalama sa metala će oni intereagovati? Dati isti odgovor i za π-interakciju koju formiraju prikazane 4 p-orbitale liganda.
(Pomoć: σ i π interakcije posmatrajte odvojeno. Karakter vaše reprezentacije dobijate tako što posmatrate koliko orbitala ostaje na mestu nakon primene operacija simetrije)



σ-interakcija



π-interakcija



D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	
$\Gamma\sigma$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	$A_{1g}+B_{1g}+E_u$	
$\Gamma\pi$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0	$A_{2u}+B_{2u}+E_g$	

Svaka orbitala liganda se može preklapati sa orbitalama metala koje imaju istu simetriju.

$\Gamma\sigma$ (A_{1g} orbitala liganda se preklapa sa s i d_{z^2} orbitalama metala, B_{1g} sa $d_{x^2-y^2}$ a E_u sa p_x i p_y)

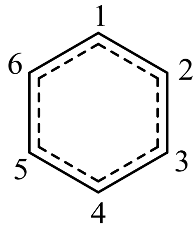
$\Gamma\pi$ (A_{2u} se preklapa sa p_z orbitalom metala + B_{2u} je nevezivna a E_g sa d_{xz} i d_{yz})

3. (5p) G_1=(1, -1, i, -i) predstavlja grupu, uz množenje kao način za kombinovanje elemenata. Šta su inverzni elementi svakog od članova grupe? Šta je jedinični element?

Materijali sa vežbi(vezbe_THV_6_7_i_8.pdf, str 19-20)

4. (6p)Ispod je dat jedan od svojstvenih vektora benzena (tj. jedna od MO). Nacrtati je. Naći odgovarajuću svojstvenu vrednost(savet: koristite hamiltonijan napisan preko α i β).

$$\psi\left(E_{2u}\right)=\begin{bmatrix}0\\1\\1\\0\\-1\\-1\end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix}\alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta\\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0\\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0\\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0\\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta\\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}\alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta\\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0\\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0\\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0\\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta\\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\1\\1\\0\\-1\\-1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\ \alpha+\beta\\ \alpha+\beta\\ 0\\ -\alpha-\beta\\ -\alpha-\beta\end{bmatrix}=\alpha+\beta\begin{bmatrix}0\\1\\1\\0\\-1\\-1\end{bmatrix}$$