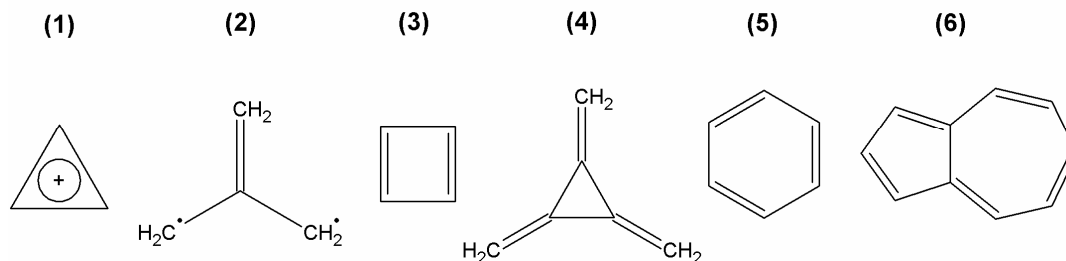


Übungsblatt 11 (zu bearbeiten bis 18.01.2012)**Aufgabe 1: Alternierende und nichtalternierende Kohlenwasserstoffe, aromatische Systeme**

a) Geben Sie für die folgenden konjugierten π -Systeme die topologischen Matrizen an:



b) Bei welchen dieser Moleküle handelt es sich um alternierende, bei welchen um nicht-alternierende π -Systeme?

c) Geben Sie an und begründen Sie, bei welchem dieser Moleküle Sie ein permanentes Dipolmoment erwarten würden. Sagen Sie mit Hilfe der $(4n+2)$ -Hückelregel für Aromaten die Richtung des Dipolmoments voraus!

d) Berechnen Sie mit Hilfe der HMO-Methode die Hückel-Energieeigenwerte ϵ_i sowie die Gesamt- π -Elektronenenergie E_π von Cyclobutadien (3). Zeichnen Sie ein π -MO-Schema und überprüfen Sie die berechneten Eigenwerte mit Hilfe eines Frost-Diagramms. Berechnen Sie außerdem die Delokalisationsenergie E_{del} und vergleichen Sie mit dem Wert für Butadien aus der Vorlesung. Diskutieren Sie das Ergebnis unter dem Gesichtspunkt der Aromatizität! Berechnen und skizzieren Sie schließlich die π -Molekülorbitale ψ_i und unterscheiden Sie zwischen bindenden, nichtbindenden und antibindenden Orbitalen!

Aufgabe 2: Madelungkonstante

- Welche anschauliche Bedeutung hat die Madelungkonstante?
- Berechnen Sie die Madelungkonstante eines (hypothetischen) eindimensional-linearen Ionenkristalls!
- Geben Sie die ersten drei Summenglieder der Madelungkonstante der CsCl-Struktur an!

Aufgabe 3: Ionenkristalle

- Berechnen Sie die molare Gitterenergie von CsCl mit Hilfe eines Born-Haber-Kreisprozesses. Entnehmen Sie die dazu benötigten Daten aus dem *Chemistry WebBook* des National Institute of Standards and Technology (NIST), siehe <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- Berechnen Sie den Coulomb-Anteil der Gitterenergie von CsCl. Vergleichen Sie diesen Wert mit der thermodynamischen Gitterenergie aus Teil (a) und berechnen Sie damit den Anteil der Pauli-Repulsion. Die Gitterkonstante a_0 von CsCl beträgt 4.115 Å, die Madelungkonstante 1.76268.

Aufgabe 4: Metallische Bindung und Bandstruktur

Betrachten Sie eine lineare Kette aus äquidistanten Aluminiumatomen mit dem Abstand a , die sich in Richtung der x -Achse erstreckt. Zeichnen Sie ein Bandstrukturdiagramm (E vs. k) dieses Systems und tragen Sie darin die Bänder ein, die aus den $3p_x$ -, $3p_z$ - und $3s$ -Orbitalen hervorgegangen sind! Zeichnen Sie jeweils einen Ausschnitt (ca. 6 Atome) der "Molekülorbitale" für $k = 0$, $k = \pi/(2a)$ und $k = \pi/a$. Geben Sie außerdem ein Zustandsdichtediagramm (E vs. DOS) für die von Ihnen skizzierte Bandstruktur an und schätzen Sie die Lage der höchsten besetzten Energiezustände (Fermi-Energie) ab.