

HERTENTAMEN
CHEMISCHE BINDING EN PERIODIEK SYSTEEM (6H020)
15-08-2003, 14.00-17.00 uur

Voorzie elk vel dat je inlevert van je naam en je identiteitsnummer. Begin elke opgave op een nieuwe bladzijde. De puntenwaardering is als volgt.

vraag 1a t/m 1j	4 punten voor ieder onderdeel
vraag 2a t/m 2c	5 punten voor ieder onderdeel
vraag 3a	5 punten
vraag 3b t/m 3d	3 punten voor ieder onderdeel
vraag 3e	4 punten
vraag 3f	3 punten
vraag 4a	5 punten
vraag 4b t/m 4d	3 punten voor ieder onderdeel
vraag 5a en 5c	5 punten
vraag 5b	10 punten

Je kunt maximaal 110 punten halen. Het eindcijfer wordt bepaald door door 10 te delen en naar beneden af te ronden.

Veel succes

Opgave 1:

- (a). Welke twee experimentele waarnemingen van het foto-elektrisch effect kunnen niet verklaard worden met de klassieke theorie van licht?
- (b). Kwantumgetal zijn meestal niet-negatieve gehele getallen. Geef een voorbeeld van een kwantumgetal dat weliswaar een geheel getal is maar negatief, en geef een voorbeeld van een kwantumgetal dat geen geheel getal is.
- (c). Hoeveel radiële en hoeveel hoekafhankelijke knoopvlakken heeft een $3p_z$ -orbital?
- (d). In het algemeen neemt de energie van een orbital toe naarmate de orbital meer knoopvlakken heeft? Geef een verklaring?
- (e). Waarom neemt de straal van de atomen in het algemeen af als je in het periodieke systeem van links naar rechts gaat in een periode?
- (f). Waarom is de ionisatie-energie van Be groter dan die van B?
- (g). Wat is resonantie in de Lewis-theorie? Met welk begrip in de kwantumchemie komt resonantie overeen?
- (h). Wat is een Slater-determinant?
- (i). Hoe bepaal je uit een MO-diagram de bond order?
- (j). Volgens VSEPR is NH_3 een trigonale pyramide, omdat je het lone-pair elektronenpaar ook als een elektronengroep moet tellen. Wat is de kwantumchemische verklaring dat

het energetisch minder gunstig is om NH_3 vlak te maken en dat elektronenpaar in een $2p$ -orbital te stoppen?

Opgave 2:

- (a). Laat zien dat voor de energieniveaus van een deeltje in een doos

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

afgeleid kan worden uit de relatie van DeBroglie en $2L = n\lambda$, waarbij L de lengte van de doos, λ de golflengte, en n een positief geheel getal is. (De vergelijking $2L = n\lambda$ duidt op constructieve interferentie van de golf van een deeltje dat één keer heen en weer gaat in de doos.)

Nanodeeltjes van metalen kunnen in allerlei vormen en maten gemaakt worden op inerte oppervlakken. Ze hebben vaak interessante optische eigenschappen die gemanipuleerd kunnen worden door de afmeting van het deeltje te veranderen. Als zo'n nanodeeltje een rechte lijn van metaalatomen uit groep I is, dan kunnen de valentie-elektronen beschouwd worden als deeltjes in een doos. De energieën van de valentie-orbitalen worden dan gegeven door

$$E_n = V_0 + \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \text{ met } n = 1, 2, 3, \dots,$$

waarbij V_0 de potentiële energie in de doos is. Als we een keten van N Li-atomen hebben, dan is $L = 4.535 \cdot (N - 1)$ in atomaire eenheden.

- (b). Een kwantumchemische berekening aan zo'n keten van Li-atomen levert de volgende energieën voor de laagste vier valentie-orbitalen; -0.20364 , -0.18866 , -0.16342 , en -0.13090 atomaire eenheden. Hoeveel Li-atomen heeft de keten? (Omdat je V_0 niet weet, moet je naar de verschillen in energie van de niveaus kijken. Er is ook gegeven dat $h^2/(8m) = \pi^2/2$ in atomaire eenheden.)
- (c). Voor kleine waarden van N is zo'n keten van Li-atomen kleurloos. Vanaf een bepaalde waarde van N krijgt hij echter een kleur. Deze ontstaat doordat de overgang van de hoogste bezette valentie-orbital naar de laagste onbezette valentie-orbital in het zichtbare gebied komt te liggen. Wat is de kleur van een keten van zes Li-atomen? (Er is gegeven dat één atomaire eenheid gelijk is aan $4.35 \cdot 10^{-18}$ J voor energie en $5.29 \cdot 10^{-11}$ m voor lengte.)

Opgave 3:

- (a). De ionisatie-energie van He is 24.6 eV. Dit is gelijk aan minus de energie van de $1s$ -orbital. Wat is de screeningsconstante (=shieldingsconstante) voor de elektronen in de $1s$ -orbital?
- (b). Het is mogelijk om He elektronisch aan te slaan. In ortho-helium zijn de spins van de elektronen parallel. Geef de Slater-determinant voor ortho-helium waarbij beide elektronen spin-up hebben en er één elektron in de $1s$ - en één elektron in de $2s$ -orbital zit.
- (c). In para-helium zijn de spins van de elektronen antiparallel. Ortho-helium met configuratie $1s 2s$ heeft een lagere energie dan para-helium met één elektron in de $1s$ - en één elektron in de $2s$ -orbital. Waarom?

- (d). Atomen in een Rydberg-toestand zijn atomen in een zeer hoge aangeslagen toestand. Een mogelijke Rydberg-toestand voor He heeft één elektron in de $1s$ -orbital en één elektron in de $100s$ -orbital. De screeningsconstante voor het elektron in de $100s$ -orbital is nagenoeg 1. Verklaar.
- (e). Wat is de minimale energie die nodig is om een elektron uit He te verwijderen dat in de Rydberg-toestand van onderdeel 3d zit? (Als in onderdeel 3a is de ionisatie-energie gelijk aan minus de orbital-energie.)
- (f). Stel we hebben He^+ met een elektron in de $2s$ -orbital. Wat is de meest waarschijnlijke afstand tussen de kern en het elektron?

Opgave 4:

- (a). $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (pyrrol) is een vlak molecuul. De C-atomen en het N-atoom vormen een ring. Vier H-atomen zijn ieder gebonden aan één C-atoom en het vijfde aan het N-atoom. Geef de meest waarschijnlijke Lewis-structuren.
- (b). Het σ -skelet van $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ kun je beschrijven door een hybridisatie op ieder C- en het N-atoom van de $2s$ - en twee $2p$ -orbitalen. Dit is geen zuivere sp^2 -hybridisatie want de bindingshoeken zijn niet 120° . Het resultaat is echter wel dat er op ieder C- en het N-atoom drie hybrides gevormd worden. Welke rol spelen de drie hybrides op het N-atoom in de vorming van het σ -skelet?
- (c). Naast het σ -skelet heeft $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ een π -systeem dat gevormd wordt uit de vijf $2p$ -orbitalen op de C-atomen en het N-atoom die loodrecht op het vlak van het molecuul staan. Teken het MO-diagram van het π -systeem. Is het molecuul stabiel? Waarom wel, of waarom niet?
- (d). Geef de hybridisatie op ieder C-atoom in $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$. Waarom kun je het molecuul niet om de enkelvoudige C-C-binding tussen de CO-groep en de CH-groep roteren?

Opgave 5:

Het molecule BH_3 is vlak. De H-atomen vormen een gelijkzijdige driehoek en het B-atoom zit in het midden. De bindingen worden voornamelijk gevormd uit de $1s$ -orbitalen van de H's, en de $2s$ - en de $2p_x$ - en $2p_y$ -orbitalen van B. Alle overlappen tussen orbitalen kunnen verwaarloosd worden; dat wil zeggen

$$\begin{aligned} \langle 1s_A | 1s_A \rangle &= \langle 1s_B | 1s_B \rangle = \langle 1s_C | 1s_C \rangle = 1 \\ \langle 1s_A | 1s_B \rangle &= \langle 1s_A | 1s_C \rangle = \langle 1s_B | 1s_C \rangle = 0 \\ \langle 2s | 2s \rangle &= 1 \\ \langle 2s | 1s_A \rangle &= \langle 2s | 1s_B \rangle = \langle 2s | 1s_C \rangle = 0 \end{aligned}$$

en vergelijkbare uitdrukkingen met de bra en ket verwisseld. Verder geldt (in atomaire

eenheden)

$$\begin{aligned}\langle 1s_A|F|1s_A\rangle &= \langle 1s_B|F|1s_B\rangle = \langle 1s_C|F|1s_C\rangle = -0.5 \\ \langle 1s_A|F|1s_B\rangle &= \langle 1s_A|F|1s_C\rangle = \langle 1s_B|F|1s_C\rangle = 0 \\ \langle 2s|F|2s\rangle &= -0.6 \\ \langle 2s|F|1s_A\rangle &= \langle 2s|F|1s_B\rangle = \langle 2s|F|1s_C\rangle = -0.08165\end{aligned}$$

en weer vergelijkbare uitdrukkingen met de bra en ket verwisseld. In deze vergelijkingen zijn $1s_A$, $1s_B$, en $1s_C$ de $1s$ -orbitalen op de H-atomen. In plaats van de afzonderlijke $1s$ -orbitalen werken we met

$$\begin{aligned}\eta_1 &= 1s_A + 1s_B + 1s_C, \\ \eta_2 &= 1s_B - 1s_C,\end{aligned}$$

en

$$\eta_3 = 2 \cdot 1s_A - 1s_B - 1s_C.$$

- (a). Bereken $\langle \eta_1|\eta_1\rangle$, $\langle 2s|\eta_1\rangle$, $\langle \eta_1|F|\eta_1\rangle$, en $\langle 2s|F|\eta_1\rangle$.
- (b). De reden waarom we met η_1 , η_2 en η_3 werken is dat $2s$ alleen een interactie heeft met η_1 , $2p_x$ alleen met η_2 , en $2p_y$ alleen met en η_3 . Dat wil zeggen de MO's die gevormd worden zijn van de vorm

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= c_{2s}2s + c_1\eta_1, \\ \varphi_2 &= c_{2p_x}2p_x + c_2\eta_2,\end{aligned}$$

en

$$\varphi_3 = c_{2p_y}2p_y + c_3\eta_3.$$

Stel de seculiere vergelijking op voor φ_1 en bepaal de coëfficiënten c_{2s} en c_1 voor de bindende MO die gevormd wordt uit $2s$ en η_1 . Je hoeft de MO niet te normeren.

- (c). Een berekening levert de volgende volledig bezette en genormeerde valentie-orbitalen.

$$\begin{aligned}0.8165 \cdot 2s + 0.3333 \cdot 1s_A + 0.3333 \cdot 1s_B + 0.3333 \cdot 1s_C \\ 0.3333 \cdot 2p_x + 0.6667 \cdot 1s_B - 0.6667 \cdot 1s_C \\ 0.3333 \cdot 2p_y + 0.7698 \cdot 1s_A - 0.3849 \cdot 1s_B - 0.3849 \cdot 1s_C\end{aligned}$$

Bereken de (partiële) ladingen van B en de H-atomen.