

TENTAMEN
CHEMISCHE BINDING EN PERIODIEK SYSTEEM (6H020)
28-06-2004, 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 1	3 punten voor ieder onderdeel
vraag 2	5 punten voor ieder onderdeel
vraag 3a, 3b, 3d, 3e	4 punten ieder
vraag 3c, 3f	2 punten ieder
vraag 4	5 punten voor ieder onderdeel
vraag 5	10 punten voor ieder onderdeel

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). Hoe ontstaat kwantisatie in de kwantummechanica?
- (b). Wat is de verklaring die Bohr gaf voor het ontstaan van emissielijnen in het spectrum van het waterstofatoom?
- (c). Geef twee tekortkomingen van een golffunctie van meerdere elektronen die een produkt is van functies die ieder slechts van de coördinaten en spin van één elektron afhangen.
- (d). Als je in een periode van het periodieke systeem van links naar rechts gaat is de trend dat de atomen kleiner worden. Een atoom als Al is een uitzondering op die trend. Waarom?
- (e). Hoe is de formele lading van een atoom gedefinieerd in de Lewis-theorie?
- (f). De totale energie van een molecuul is in goede benadering gelijk aan de som van de energieën van de bezette orbitalen. Wat is de essentiële veronderstelling die je maakt als je deze benadering gebruikt?
- (g). Wat is de invloed van het verschil in energie van twee orbitalen op de vorming van de (anti)bindende orbitalen uit die twee orbitalen?
- (h). Wat is een π -binding?
- (i). Geef een voorbeeld van een klein molecuul met een stikstofatoom met sp^2 -hybridisatie.
- (j). Hoe bepaal je of je in een molecuul delokalisatie hebt?

Opgave 2:

De notatie Ar@C₆₀ duidt een argonatoom in een buckybal aan. Deze opgave gaat over de beweging van zo'n argonatoom.

- (a). De kracht F die op het argonatoom uitgeoefend wordt kan geschreven worden als $F = fr$, waarbij r de afstand is tussen het argonatoom en het middelpunt van de buckybal, en

f is een zogenaamde krachtsconstante. Volgens de klassieke mechanica is een mogelijke baan van het argonatoom een cirkel met als centrum het middelpunt van de buckybal. De kracht op het argonatoom is dan gelijk aan de middelpuntszoekende kracht: oftewel $mv^2/r = fr$ met m de massa en v de snelheid van het argonatoom. Volgens Bohr moet het hoekmoment gekwantiseerd zijn: d.w.z, $mvr = n\hbar$ met n een positief geheel getal. Laat zien dat volgens Bohr dan de energie van het argonatoom $E = mv^2/2 + fr^2/2$ gelijk aan $n\hbar\omega$ moet zijn met $\omega = \sqrt{f/m}$.

- (b). De massa van het argonatoom is $m = 6.67 \cdot 10^{-26}$ kg. Een infraroodspectrum laat een overgang van $n = 1$ naar $n = 2$ zien bij $1/\lambda = 175 \text{ cm}^{-1}$ waarbij λ de golflengte is. Bereken de krachtsconstante f .
- (c). De Schrödinger-vergelijking voor de beweging van het argonatoom kan ook opgelost worden. (Het probleem is dat van een drie-dimensionale harmonische oscillator.) Voor de energie vind je dan

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar\omega \left[n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right],$$

met $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$. Wat is de nulpuntsenergie en waarom vind je in de kwantummechanica die energie?

- (d). Geef de ontaarding van alle oplossingen van de Schrödinger-vergelijking met een energie kleiner dan $5\hbar\omega$.

Opgave 3:

Alle onderdelen van deze opgave gaan over een atoom/ion van hetzelfde element.

- (a). Alle elektronen op één na van het atoom worden verwijderd. Dit ene elektron zit in een $1s$ -orbital. Het ion heeft een straal van $R_{\text{ion}} = 5.29177$ pm. (Deze straal is hier gedefinieerd als de elektron-kern afstand waarvoor de radiële distributiefunctie een maximum heeft.) Laat zien dat dit betekent dat het element neon is.
- (b). Hoeveel energie kost het om het laatste elektron te verwijderen?
- (c). Wat is de elektronenconfiguratie van het neutrale atoom.
- (d). Het ion in onderdeel (a) heeft een emissiespectrum dat net als dat van waterstofatomen uit verschillende reeksen is opgebouwd. Voor één van die reeksen is de kleinste golflengte van de uitgezonden straling $\lambda_{\text{min}} = 8.21$ nm en de grootste golflengte $\lambda_{\text{max}} = 18.76$ nm. Wat is het hoofdquantumgetal van de orbital waarin het elektron terecht komt na een overgang die bij deze reeks hoort.
- (e). Als het ion twee elektronen heeft die beide in de $1s$ -orbital zitten, dan is de energie van die $1s$ -orbital $\epsilon_{1s} = -1194.66$ eV. Wat is de screeningsconstante (=shieldingsconstante)?
- (f). Geef de Slater-determinant voor het ion met vier elektronen.

Opgave 4:

- (a). $C_4H_4N_2$ (pyridazine) is een vlak molecuul. De C- en het N-atomen vormen een 6-ring. De twee N-atomen zitten naast elkaar. De H-atomen zijn ieder gebonden aan één C-atoom. Geef de meest waarschijnlijke Lewis-structuren.
- (b). Beschrijf de vorming van het σ -skelet van $C_4H_4N_2$ met behulp van sp^2 -hybridisatie op alle C- en N-atomen.
- (c). Naast het σ -skelet heeft $C_4H_4N_2$ een π -systeem dat gevormd wordt uit de zes $2p$ -orbitalen op de C- en het N-atomen die loodrecht op het vlak van het molecuul staan. Teken het MO-diagram van het π -systeem. Je mag aannemen dat de $2p$ -orbitalen van de N-atomen dezelfde energie hebben als die van de C-atomen. Is het molecuul stabiel? Waarom wel, of waarom niet?
- (d). We verplaatsen één H-atoom van een C-atoom naar een naburig N-atoom. Dat levert $(CH)_3N(NH)C$. Laat zien met behulp van Lewis-theorie dat dit geen stabiel molecuul is.

Opgave 5:

- (a). De binding in HBr wordt voornamelijk gevormd uit de $1s$ -orbital van H en de $4p_z$ -orbital van Br. Stel de seculiere vergelijking op en bepaal de bindende MO. Er is gegeven (in atomaire eenheden)

$$\begin{aligned}\langle 1s|1s\rangle &= \langle 4p_z|4p_z\rangle = 1 \\ \langle 1s|4p_z\rangle &= \langle 4p_z|1s\rangle = -0.4439 \\ \langle 1s|F|1s\rangle &= -0.5212 \\ \langle 4p_z|F|4p_z\rangle &= -0.8285 \\ \langle 1s|F|4p_z\rangle &= \langle 4p_z|F|1s\rangle = 0.5446\end{aligned}$$

Je hoeft de MO niet te normeren.

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

$$\begin{aligned}0.4396 \cdot 1s + 0.8854 \cdot 4s - 0.1514 \cdot 4p_z \\ 0.5572 \cdot 1s - 0.3987 \cdot 4s - 0.7284 \cdot 4p_z \\ 4p_x \\ 4p_y\end{aligned}$$

Bereken de (partiële) ladingen van H en Br. Je mag de overlap tussen de atomaire orbitalen verwaarlozen.