

TENTAMEN
CHEMISCHE BINDING EN PERIODIEK SYSTEEM (6H020)
30-06-2003, 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). Wat is een kwantumgetal?
- (c). Hoeveel knoopvlakken heeft een $3d_{xy}$ -orbital?
- (d). Wat is de relatie tussen de energie van een orbital en het aantal knoopvlakken? Geef een verklaring?
- (e). Waarom neemt de straal van de atomen in het algemeen toe als je in het periodieke systeem van boven naar beneden in een groep gaat?
- (f). Waarom is de ionisatie-energie van N groter dan die van O?
- (g). Wat zijn bindende en niet-bindende (lone pair) elektronenparen in de Lewis-theorie?
- (h). Wat is een Slater-determinant?
- (i). Hoe bepaal je uit een MO-diagram de bond order?
- (j). Waarom is de bindingshoek in NH_3 niet 120° ?

Opgave 2:

Louis DeBroglie had in 1924 al het probleem van een deeltje in een doos kunnen oplossen. Hij had daarvoor het volgende moeten gebruiken.

- Het deeltje met massa m moet beschouwd worden als een golf met een golflengte die gegeven wordt door de relatie van DeBroglie.
- Om constructieve interferentie van die golf te krijgen als het deeltje heen en weer in de doos beweegt moet de dubbele lengte van de doos een veelvoud van de golflengte zijn: $2L = n\lambda$, waarbij L de lengte van de doos is, λ de golflengte, en n een positief geheel getal.
- De energie E van het deeltje in de doos bestaat alleen uit kinetische energie.

(a). Laat zien dat uit het bovenstaande

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

volgt.

De elektronen in het π -systeem van polyacetyleen $\text{H}_2\text{C}[\text{=CH}-\text{CH}]_M = \text{CH}_2$ kunnen in goede benadering beschouwd worden als deeltjes in een doos. De lengte van de doos is dan ongeveer $L = (1.34 + 2.88 \cdot M) \text{ \AA}$. De potentiële energie in de doos is echter niet nul, en de orbital-energieën worden daarom 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.

- (b). Een kwantumchemische berekening aan zo'n molecuul levert de volgende energieën voor de laagste vier niveaus van het π -systeem; -1.812 , -1.637 , -1.345 , en -0.935 aJ. Aan welk molecuul is de berekening gedaan, oftewel wat is de waarde van M ? (Omdat je V_0 niet weet, moet je naar de verschillen in energie van de niveaus kijken. Er is ook gegeven dat $h^2/(8m) = 6.025 \cdot 10^{-38} \text{ J}\cdot\text{m}^2$.)
- (c). Voor kleine waarden van M is polyacetyleen kleurloos. Vanaf een bepaalde waarde van M krijgt het molecuul echter een kleur. Deze ontstaat doordat de overgang van het hoogste bezette π -niveau naar het laagste onbezette π -niveau in het zichtbare gebied komt te liggen. Het zichtbare gebied correspondeert met een golflengte van het licht tussen 4000 en 8000 \AA . Wat is de kleinste waarde van M waarvoor polyacetyleen gekleurd is?

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 (=shieldsconstante) 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). $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ (furaan) is een vlak molecuul. De C-atomen en het O-atoom vormen een ring. De H-atomen zijn ieder gebonden aan één C-atoom. Geef de meest waarschijnlijke Lewis-structuren.
- (b). Het σ -skelet van $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ kun je beschrijven door een hybridisatie op ieder C- en het O-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 O-atoom drie hybrides gevormd worden. Welke rol spelen de drie hybrides op het O-atoom in de vorming van het σ -skelet?
- (c). Naast het σ -skelet heeft $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ een π -systeem dat gevormd wordt uit de vijf $2p$ -orbitalen op de C-atomen en het O-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 liggen alle atomen, behalve de waterstofatomen van de CH_3 -groep, in één vlak?

Opgave 5:

De bindingen in BeH_2 worden voornamelijk gevormd uit de $1s$ -orbitalen van de H's, en de $2s$ - en de $2p_z$ -orbital van Be. Alle overlappen tussen orbitalen kunnen verwaarloosd worden; dat wil zeggen

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

en vergelijkbare uitdrukkingen met $2p_z$. Verder geldt (in atomaire eenheden)

$$\begin{aligned}\langle 1s_A | F | 1s_A \rangle &= \langle 1s_B | F | 1s_B \rangle = -0.5 \\ \langle 1s_A | F | 1s_B \rangle &= \langle 1s_B | F | 1s_A \rangle = 0 \\ \langle 2s | F | 2s \rangle &= -0.6 \\ \langle 2s | F | 1s_A \rangle &= \langle 1s_A | F | 2s \rangle = \langle 2s | F | 1s_B \rangle = \langle 1s_B | F | 2s \rangle = -0.1\end{aligned}$$

In deze vergelijkingen is $1s_A$ een $1s$ -orbital op het ene, en $1s_B$ een $1s$ -orbital op het andere H-atoom. In plaats van de $1s$ -orbitalen werken we met

$$\eta_+ = 1s_A + 1s_B$$

en

$$\eta_- = 1s_A - 1s_B.$$

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

$$\varphi_1 = c_{2s} 2s + c_+ \eta_+$$

en

$$\varphi_2 = c_{2p} 2p_z + c_- \eta_-.$$

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

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

$$\begin{aligned} &0.8165 \cdot 2s + 0.4082 \cdot 1s_A + 0.4082 \cdot 1s_B \\ &0.3333 \cdot 2p_z + 0.6667 \cdot 1s_A - 0.6667 \cdot 1s_B \end{aligned}$$

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