

Tentamen Theoretische Chemie II

30 mei 2008

1 Theorie

- Waarom heeft H_2 de kortste bindingsafstand van alle moleculen?
- Vertel in woorden hoe je de secular vergelijking zou afleiden.
- Bindt triplet H_2 (beide elektronen hebben spin up)? Verklaar je antwoord met een eenvoudig MO diagram.

2 Variatie Theorema

Bij deze opgave zijn de volgende integralen handig:

$$\int_0^{\infty} dr e^{-2ar^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2a}}$$
$$\int_0^{\infty} dr r e^{-2ar^2} = \frac{1}{4a}$$
$$\int_0^{\infty} dr r^2 e^{-2ar^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{8a^2}$$
$$\int_0^{\infty} dr r^3 e^{-2ar^2} = \frac{1}{8a^2}$$
$$\int_0^{\infty} dr r^4 e^{-2ar^2} = \frac{3}{8} \frac{1}{4a^2} \sqrt{\frac{\pi}{2a}}$$

We gaan uit van de potentiaal:

$$V(r) = kr$$

Dus een omgekeerde kegel.

- Wat is de Hamiltoniaan die bij deze potentiaal hoort.

Een goede schatting voor de golf functie die bij deze potentiaal hoort is $\psi(r) = Ae^{-ar^2}$.

b) Laat zien dat

$$\hat{H}|\psi\rangle = A \left[\frac{\hbar^2}{m} (3a - 2r^2 a^2) + kr \right] e^{-ar^2}$$

Hint: $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{L}^2}{2r^2}$

c) Laat zien dat de verwachtingswaarde voor de Hamiltoniaan gegeven wordt door

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \pi |A|^2 \left[\frac{3\hbar^2}{16m} \sqrt{\frac{\pi}{2a}} + \frac{k}{8a^2} \right]$$

d) Voor welke waarde van de exponent a wordt de energie minimaal?

Je mag gebruiken dat:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \pi |A|^2 \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{2a}}$$

3 Kwalitatieve MO theorie: O₃

In deze opgave vormen we het ozon molecuul door het centrale zuurstof atoom tussen de twee eindstandige zuurstof atomen te plaatsen.

a) Geef in een orbitaalinteractiediagram weer hoe de atomaire orbitalen van zuurstof de moleculaire orbitalen van O₂ vormen. Gebruik hiervoor enkel de chemisch interessante orbitalen, dus enkel de 2s en 2p. Geef tevens de vulling van de moleculaire orbitalen.

b) Vorm nu de MOs van een lineair O₃ molecuul die afgebeeld staan in figuur 1 uit de AOs van O en de fragmentorbitalen van verlengd O₂. Neem daarbij de volgende punten in acht:

- De verlenging van het O₂ fragment zorgt ervoor dat de energiever schillen tussen de bindende en anti-bindende MOs klein zijn.
- Gebruik voor het construeren van de MOs van O₃ de MOs van het verlengde O₂ fragment die uit de p-orbitalen gevormd worden en de 2s en 2p orbitalen van het O atoom. De MOs van het verlengde O₂ molecuul die uit de 2s AOs van O worden gevormd kun je dus buiten beschouwing laten.
- De MOs van verlengd O₂ die uit de 2p AOs van O zijn gemaakt, liggen tussen de $1\pi_u$ en de $2\pi_u$ van lineair O₃. Hetzelfde geldt voor de 2p AOs van het O atoom dat tussen de O's van verlengd O₂ geplaatst wordt.

c) Geef bij elke MO van lineair O₃ aan wat er gebeurd als het molecuul gebogen wordt en verklaar je antwoord bij elke orbitaal.

d) Zal ozon gebogen zijn of niet?

e) Is ozon para- of diamagnetisch?

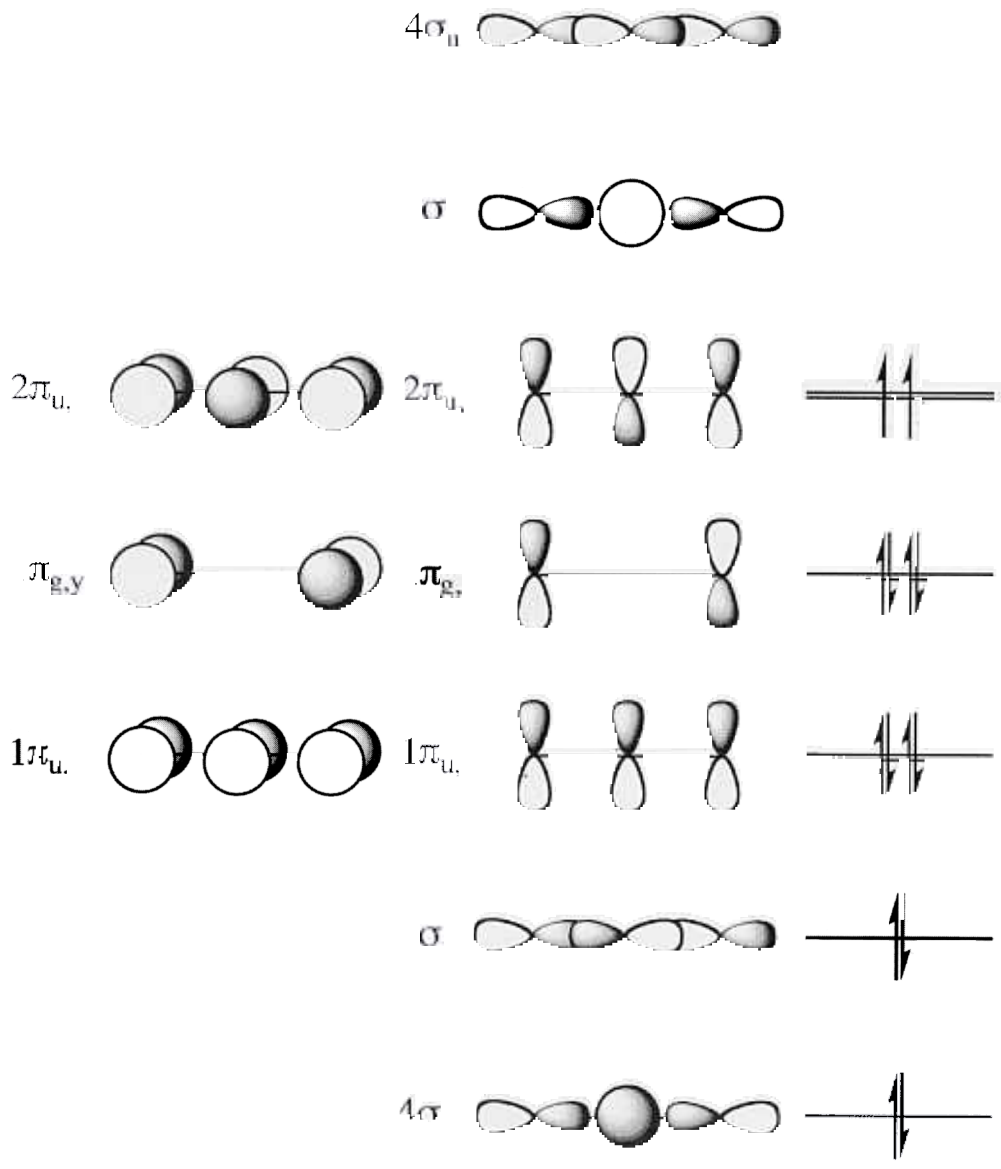


Figure 10.10 Molecular orbital diagrams for the diatomic molecule O_2 .