

Institutt for kjemi

Eksamensoppgåve i **KJ1041 Kjemisk binding, spektroskopi og kinetikk**

Fagleg kontakt under eksamen: Ida-Marie Høyvik

Tlf: 99 77 23 63

Eksamensdato: 11. desember 2014

Eksamentid (frå–til): 09:00-13:00

Hjelpemiddelkode/Tillatne hjelpemiddel: Alle trykte og handskrevne hjelpemiddel. Alle kalkulatorer er tillatne, med dei vanlege avgrensingane som gjeld for hjelpemiddelkode A.

Annan informasjon:

Alle deloppgåver tel likt.

Målform/språk: nynorsk

Sidetal: 4

Sidetal vedlegg: 0

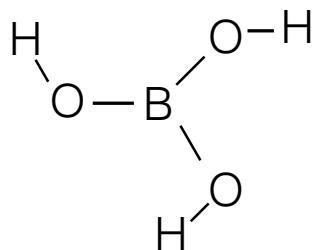
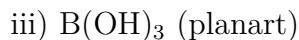
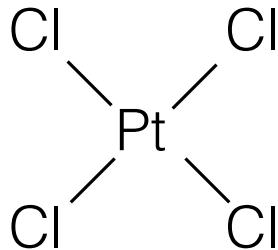
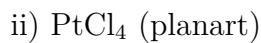
Kontrollert av:

Dato

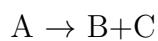
Sign

Oppgåve 1

- a) Bestem punktgruppene til molekyla



- b) Vi har ei 0,25 molar løysing av eit stoff A. A dekomponerer til to stoff, B og C, i henhold til ein fyrsteordens-reaksjon, gjeven ved



med ei ratekonstant på $2,24 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Kva er konsentrasjonen av A etter ein time?

- c) Utrekn kommutatoren $[\exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right), \frac{\partial}{\partial t}]$, ved å la kommutatoren verke inn på ein generell funksjon $\Psi(t)$. H er tidsuavhengig.
- d) Vi ser på eit to-elektron system der elektron 1 er skildra av posisjon r_1 og spinn $\sigma(1)$, medan elektron 2 er skildra av posisjon r_2 og spinn $\sigma(2)$, der σ er α eller β . Vi har to romlege funksjonar, $\Psi_1(r_1, r_2)$ og $\Psi_2(r_1, r_2)$, med

fylgande eigenskaper

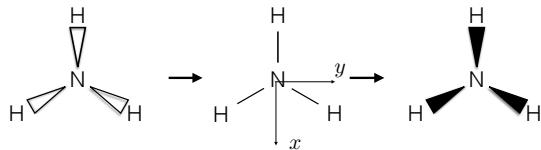
$$\begin{aligned}\Psi_1(r_1, r_2) &= -\Psi_1(r_2, r_1) \\ \Psi_2(r_1, r_2) &= \Psi_2(r_2, r_1)\end{aligned}\quad (1)$$

og fire spinn-funksjonar

$$\begin{aligned}&\alpha(1)\alpha(2) \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ &\beta(1)\beta(2)\end{aligned}\quad (2)$$

Kombiner romlege- og spinn-funksjoner på ein sånn måte at du får fire gyldige bølgefunksjoner for to-elektron systemet (du kan sjå bort ifrå normalisering). Forklar svaret ditt kort.

Oppgåve 2 I denne oppgåva tek vi for oss NH₃ molekylet. NH₃ har normalt ein pyramidal struktur, men vi ser for oss ei invertering av pyramide-strukturen



Som vist i figuren, under denne invertinga går NH₃ gjennom ein plan struktur, og det er *den plane strukturen* vi kikker på heile denne oppgåva. Plant NH₃ hører til punktgruppa D_{3h}, men vi skal kun nytte undergruppa D₃. Vi skal bruke ein orbital basis bestående av 2s og 2p på nitrogenatomet og 1s på kvart hydrogenatom. Vi definerer molekylets plan til å vera xy-planet (sjå figur), og vi behandler molekylet i punktgruppa D₃.

- a) Del orbitala inn i ekvivalente sett.
- b) Sett opp matrise representasjoner for alle operasjonane for kvart ekvivalente sett (ei matrise per operasjon per sett).
- c) Finn karakteren for kvar av matrise representasjonane og nytt desse til å bestemme kva irreducible representasjoner dei ekvivalente setta spenner.

- d) Finn alle symmetri tilpassa lineær-kombinasjonane for orbitala.
- e) Kor mange vibrasjonelle friheitsgrader har pyramidalt NH_3 , og kor mange vibrasjonelle friheitsgrader har planart NH_3 ? For planart NH_3 , i D_3 , kva symmetrier spenner dei vibrasjonelle friheitsgradene?

Oppgåve 3 I denne oppgåva skal vi sjå på potensialkurver for NaCl når vi strekk avstanden, R , mellom dei to atomna. Vi kan tenke oss to ulike typer dissosiasjon, den eine typen er at vi får dissosiasjon til nøytrale atom (koalent dissosiasjon), $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}$, og den andre typen er at vi får to ion (ionisk dissosiasjon), $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Vi skildrer den kovalente dissosiasjonen med den elektroniske bølgefunksjonen, $\Psi_K(\mathbf{r}; R)$, og den ioniske dissosiasjonen med den elektroniske bølgefunksjonen, $\Psi_I(\mathbf{r}; R)$.

- a) $\Psi_K(\mathbf{r}; R)$ og $\Psi_I(\mathbf{r}; R)$ har kun parametrisk avhengigheit av kjerneposisjonane. Kva er den fysiske bakgrunnen for at denne parametriske avhengigheita er ei god nok tilnærming?
- b) Natrium-atomet har elektronkonfigurasjonen $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ og klor-atomet har elektronkonfigurasjonen $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Gi mulige termsymbol for atomna.

Vi skal no fokusere på elektronet i $3s$ -orbital for natrium, sidan vi kan sjå på kovalent dissosiasjon som om at elektronet blir verande i $3s$, medan ionisk dissosiasjon er gitt ved at $3s$ -elektronet går til $3p$ -orbitalen hjå klor. Ioniseringsenergien for Na er 0.1888 a.u., medan elektronaffiniteten til klor-atomet er 0.1329 a.u.

- c) Dissosierer NaCl til to nøytrale atom eller til ion i grunntilstanden? Begrunn svaret ditt kort.

Vi skal no sjå på å lage kombinasjonar av den ioniske og den kovalente tilstanden for å få tilstandar som skildrar meir reelle energi forhold, der ein kan "hoppe" mellom ionisk tilstand og kovalent tilstand.

$$\Phi_+ = c_1 \Psi_K + c_2 \Psi_I \quad (3)$$

$$\Phi_- = c_3 \Psi_K + c_4 \Psi_I \quad (4)$$

- d) Anta at Ψ_K og Ψ_I er normaliserte, relle funksjonar men at dei generelt ikkje er ortogonale. Anta vidare at alle koeffisientane c_i er reelle. Kva er kravet på c_1 og c_2 for at Φ_+ skal vera normalisert?

Energiane til Φ_+ og Φ_- , henholdsvis E_+ og E_- , er gjevne ved

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[(H_{KK} - H_{II}) \pm \sqrt{(H_{KK} - H_{II})^2 + 4H_{KI}^2} \right] \quad (5)$$

der matrise-elementa av den total-symmetriske Hamiltonianen er

$$H_{KK} = \langle \Psi_K | H | \Psi_K \rangle, \quad H_{II} = \langle \Psi_I | H | \Psi_I \rangle, \quad H_{KI} = \langle \Psi_K | H | \Psi_I \rangle \quad (6)$$

- e) Kva er krava til H_{KK} , H_{LL} og H_{KI} for at $E_+ = E_-$? Og dersom Ψ_K og Ψ_I har samme symmetri, kan alle krava oppfyllast? Begrunn svaret kort.