Faglig kontakt under eksamen:
Eirik Hjertenæs (92 60 03 64)

BOKMÅL

EKSAMEN I KJEMISK BINDING, SPEKTROSKOPI OG KINETIKK (KJ1041)

Mandag 17. desember 2012
Tid: 09:00 – 13:00

Hjelpemidler:
Alle trykte og håndskrevne hjelpemidler er tillatt. Alle kalkulatorer er tillatt, med de vanlige begrensninger, som gjelder for hjelpemiddelkode A. Alle de 12 underspørsmålene er vektet likt.

Oppgave 1

a) Forklar med utgangspunkt i Borns fortolkningensregel hvorfor en bølgefunksjon, $\Psi(x)$, må være normerbar. En bølgefunksjon som ikke er normert, kan normeres ved å multiplisere den med en konstant, N. Hvordan beregnes N?

b) Analogien om Schrödingers katt ble brukt for å illustrere superposisjonsprinsippet. Forklar kort dette prinsippet. Vi får oppgitt at den totale bølgefunksjonen for katten er gitt ved den følgende lineærkombinasjonen

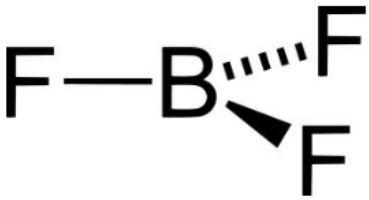
$$\Psi_{cat} = N\left(\frac{3}{10}\psi_{dead} + \frac{2}{5}\psi_{alive}\right) \tag{1}$$

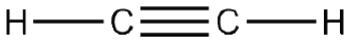
hvor N er en normeringskonstant og ψ_{dead} og ψ_{alive} er ortonormale funksjoner. Regn ut N og bestem sannsynligheten for at katten er i live.

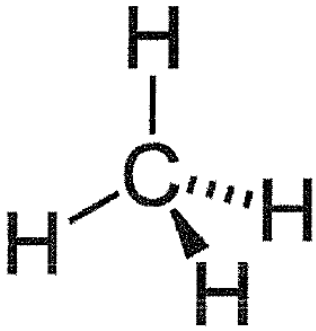
c) Gitt operatoren $\hat{p}_x = -\imath\hbar\frac{d}{dx}$. Vis at forventingsverdien til $\hat{p}_x$ for en reell bølgefunksjon, $\psi(x) = \psi^*(x)$, alltid er lik 0.

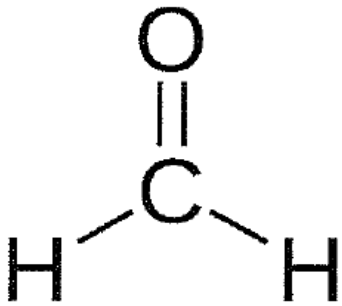
Oppgave 2

a) For hvert av de fire molekylene under, list opp alle symmetrioperasjonene og bestem punktgruppen. Avgjør også hva slags rotortype hvert molekyl er.





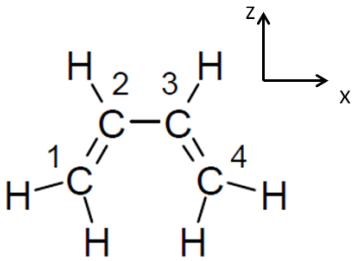




b) For det siste av de fire molekylene over (formaldehyd) bestem symmetrien til vibrasjonsmodene, Γ_{vib}. La molekylet ligge i xz-planet.

Oppgave 3

Huckelmodellen er en enkel men kvalitativt sett god modell for delokaliserte π-system. Vi skal bruke Huckel-modellen til å se på butadiene-molekylet i figuren under. Vi betrakter kun de fire karbonatomene og vi bruker basisfunksjonene 2s, $2p_x$, $2p_y$ og $2p_z$ på hvert karbonatom.



a) Bestem molekylets punktgruppe. Del orbitalene inn i ekvivalente sett og bestem hvilke irredusible representasjonene hvert sett utspenner.

b) Det delokaliserte π-systemet dannes av p_y-orbitalene på karbon-atomene. Fra disse fire atomorbitalene dannes de fire molekylorbitalene

$$\psi_a = \frac{1}{2}\left(2p_{y_1} - 2p_{y_2} + 2p_{y_3} - 2p_{y_4}\right) \tag{2}$$

$$\psi_b = \frac{1}{2}\left(2p_{y_1} - 2p_{y_2} - 2p_{y_3} + 2p_{y_4}\right) \tag{3}$$

$$\psi_c = \frac{1}{2}\left(2p_{y_1} + 2p_{y_2} - 2p_{y_3} - 2p_{y_4}\right) \tag{4}$$

$$\psi_d = \frac{1}{2}\left(2p_{y_1} + 2p_{y_2} + 2p_{y_3} + 2p_{y_4}\right) \tag{5}$$

Tegn en skisse over hver av molekylorbitalene, bestem symmetrien til hver funksjon og sorter dem etter stigende energi.

c) Fra en Hartree-Fock beregning får vi oppgitt de fire orbital-energiene (i eV) som tilsvarer de fire molekylorbitalene over

$$\epsilon_1 = \text{-}11.87369$$
$$\epsilon_2 = \text{-}8.74626$$
$$\epsilon_3 = 3.35979$$
$$\epsilon_4 = 6.71512$$

Tegn et molekylorbitaldiagram for π-systemet til butadien. Hvilken MO er HOMO og hvilken er LUMO? Gi termsymbolene for grunntilstanden og den første eksiterte tilstanden til butadien.

d) Hva er HOMO-LUMO gapet i butadien? Tror du butadien vil egne seg som fargestoff? Hva er den første ionisasjonsenergien til butadien?

Oppgave 4

Vi betrakter reaksjonen:

$$2A + B \rightarrow BA_2 \tag{6}$$

hvor det observerte uttrykket for reaksjonsraten er gitt ved

$$\frac{d[B]}{dt} = -k[A][B] \tag{7}$$

a) Hva er den observerte reaksjonsordenen? Hvordan ville uttrykket for reaksjonsraten sett ut hvis reaksjonsligninen over var elementær? Hva ville reaksjonsordenen vært i det tilfellet?

b) La oss si at reaksjonen foregår i en løsning av A. Vi kan da approksimere konsentrasjonen av A som en konstant i korte tidsrom. Vi kaller denne konstentrasjonen C. Utled et uttrykk for konsentrasjonen til av B som en funksjon av tiden og konstantene C og k. Vi kaller konsentrasjonen av B ved start-tiden, t=0, for $[B]_0$.

c) Vi får oppgitt at konstanten k er 0.001 L mol^{-1} s^{-1} og konsentrasjonen C er målt til 55.6 M. Beregn halveringstiden til B.

Lykke til og god jul!