

Chemical Bonding

Tentamen 24-10-2019

Uitwerkingen

Tentamenzaal USC

Sporthal 2

Science Park

9.00 – 12.00

Schrijf duidelijk en vermeld je naam en collegekaartnummer boven aan elk vel papier.

De volgende 6 opgaven dienen gemaakt te worden.

Toegestane hulpmiddelen: het periodiek systeem (uitgereikt), rekenmachine en lijst met fysische constanten (uitgereikt).

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \qquad 1 \text{ eV} = 1.60217662 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Docent en coördinator: dr S. Ingemann Jørgensen

Opgave 1 (Ionisatie en Rydberg) (16 pt)

De 1^e en 2^e ionisatie-energieën (IE) van enkele elementen zijn als volgt

Element	1 ^e IE in kJ mol ⁻¹	2 ^e IE in kJ mol ⁻¹
Li	520	7298
Be	899	1757
B	801	2427
C	1087	2352
N	1402	2856
O	1314	3388
F	1631	3374
Cu	746	1958
Zn	906	1733

a) (8 pt)

i) Licht in eigen woorden de trend in de waarden van de 1^e ionisatie-energieën van Li, Be, B, C, N, O en F toe.

ii) Geef een verklaring waarom het verschil tussen de 1^e en 2^e ionisatie-energie voor Li veel groter is dan voor Be.

iii) Geef een verklaring voor het feit dat het verschil tussen de 1^e en 2^e ionisatie-energie groter is voor B dan voor C.

iv) Geef een verklaring voor het feit dat de 2^e ionisatie-energie voor Cu groter is dan voor Zn.

b) (4 pt) De 1^e ionisatie-energieën van de halogenen zijn als volgt:

F:	1680	kJ mol ⁻¹
Cl:	1255	kJ mol ⁻¹
Br:	1140	kJ mol ⁻¹
I:	1008	kJ mol ⁻¹

Bereken de golflengte van de fotonen die nodig zijn om de elementen, F, Cl, Br en I te ioniseren vanuit hun grondtoestand. Licht de trend in de verkregen antwoorden toe.

c) (4 pt) De ionisatie-energie van een H atoom in een geëxciteerde toestand is: $(1/16) h R$. Geef de waarde van het hoofdkwantumgetal, n , van de toestand van de geëxciteerde H atomen.

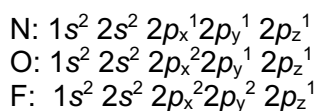
Aanwijzing bij vraag c):
$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

h : Planck's constante R : Rydberg constante = $3.28994 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ Z : atoomnummer

Uitwerkingen

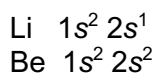
a)

i) De IE neemt toe in de reeks Li, Be, B, C, N, O, F vanwege een toenemende effectieve kernlading, Z_{eff} . Het feit dat de IE van O lager is dan voor N is te verklaren op basis van de elektronconfiguratie van de elementen:



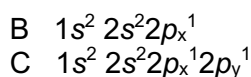
De repulsie tussen de twee elektronen in de $2p_x$ orbitaal zorgt voor dat het iets makkelijker is om een elektron weg te halen dan verwacht zou worden op basis van de trend in de IE waarden. Voor F is de IE vooral bepaald door toename in Z_{eff} en is de repulsie tussen de twee elektronen in bij voorbeeld de $2p_x$ orbitaal minder bepalend.

ii) De elektronconfiguraties zijn:



In Li komt de tweede elektron van het 1s niveau en in Be van het 2s niveau hetgeen energetisch makkelijker is.

iii) De elektronconfiguraties zijn:

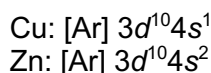


1e IE van B: B naar B^+ : verwijderen van een $2p$ elektron
2e IE van B: B^+ naar B^{++} : verwijderen van een $2s$ elektron

1e IE van C: C naar C^+ : verwijderen van een $2p$ elektron
2e IE van C: C^+ naar C^{++} : verwijderen van een $2p$ elektron

Het verwijderen van een elektron uit het 2s niveau kost meer energie dan verwijderen van een elektron uit het $2p$ niveau.

iv) De elektronconfiguraties zijn:



De tweede IE voor Cu betreft het verwijderen van een elektron uit een gesloten $3d$ schil hetgeen meer energie vereist het verwijderen van een elektron uit een halfgevulde $4s$ niveau.

b)

$$E = h\nu$$

$$\lambda\nu = c$$

$$\lambda = (ch)/E$$

$$E \text{ in kJ mol}^{-1} \Rightarrow E \text{ per atom} = (E \text{ kJ mol}^{-1} \times 10^3) / N_A$$

$$\text{F: } \lambda = 7.1206 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\text{Cl: } \lambda = 9.5520 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\text{Br: } \lambda = 1.0494 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\text{I: } \lambda = 1.1868 \times 10^{-7} \text{ m}$$

De golflengte neemt toe => minder energie nodig (de valentie elektronen steeds verder weg van de kern in reeks F, Cl, Br en I).

c)

$$n = 4$$

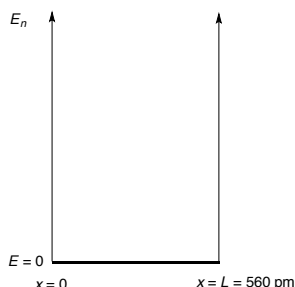
Opgave 2 (Deeltje in een doos) (18 pt)

De energie van een elektron in een eendimensionale doos is gegeven door onderstaande vergelijking:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ h : Planck's constante; m_e : massa van het elektron; L : lengte van de doos

a) (6 pt) Wij beschouwen nu een eendimensionale doos met de lengte, L , van 560 pm.



Bereken de energie die nodig is om een elektron te brengen:

- i) van $n_1 = 1$ naar $n_2 = 2$
- ii) van $n_1 = 2$ naar $n_2 = 3$
- iii) van $n_1 = 3$ naar $n_2 = 4$.

Licht de resultaten toe met behulp van een tekening.

b) (5 pt) Wij beschouwen nu een tweedimensionale doos met de met dimensie van $L_x = 560$ pm, $L_y = 560$ pm. Voor een tweedimensionale doos geldt het volgende:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \quad n_x = 1, 2, \dots \quad n_y = 1, 2, \dots$$

Bereken de energie die nodig is om een elektron te brengen:

- i) van de toestand met $n_x = n_y = 1$ naar de toestand met $n_x = 1$ en $n_y = 2$.
- ii) van de toestand met $n_x = 1$ en $n_y = 2$ naar de toestand met $n_x = 2$ en $n_y = 2$.

c) (5 pt) Wij beschouwen nu een driedimensionale doos met de dimensie van $L_x = 560$ pm, $L_y = 560$ pm en $L_z = 560$ pm. Voor een driedimensionale doos geldt het volgende:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] \quad n_x = 1, 2, \dots \quad n_y = 1, 2, \dots \quad n_z = 1, 2, \dots$$

Bereken de energie die nodig is om een elektron te brengen:

- i) van de toestand met $n_x = n_y = n_z = 1$ naar de toestand met $n_x = 1$, $n_y = 1$ en $n_z = 2$
- ii) van de toestand met $n_x = 1$, $n_y = 1$ en $n_z = 2$ naar de toestand met $n_x = 1$, $n_y = 2$ en $n_z = 2$

d) (2 pt) Vergelijk de antwoorden van de vragen a), b) en c).

Uitwerkingen:

a) Algemene uitdrukking voor $n_1 \rightarrow n_1 + 1$:

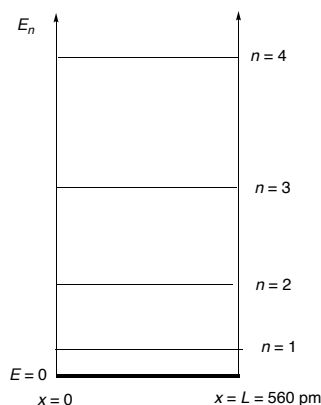
$$E_{n_1+1} - E_{n_1} = \frac{(n_1+1)^2 h^2}{8m_e L^2} - \frac{(n_1)^2 h^2}{8m_e L^2} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_1^2 + 1 + 2n_1 - n_1^2)$$

$$E_{n_1+1} - E_{n_1} = \frac{h^2 (2n_1 + 1)}{8m_e L^2}$$

i) van $n_1 = 1$ naar $n_2 = 2$ $E_{1,2} = 5.7634 \times 10^{-19}$ J

ii) van $n_2 = 2$ naar $n_3 = 3$ $E_{2,3} = 9.6057 \times 10^{-19}$ J

iii) van $n_2 = 3$ naar $n_3 = 4$ $E_{2,3} = 1.3448 \times 10^{-18}$ J



b)

i) Van de toestand met $n_x = n_y = 1$ naar de toestand met $n_x = 1$ en $n_y = 2$.

$$E_{1,1} = 3.8423 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{2,1} = 9.6057 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Vershil: 5.7634×10^{-19} J

ii) Van de toestand met $n_x = 1$ en $n_y = 2$ naar de toestand met $n_x = 2$ en $n_y = 2$.

$$E_{2,1} = 9.6057 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{2,2} = 1.5369 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Vershil: 5.7634×10^{-19} J

c)

i) van de toestand met $n_x = n_y = n_z = 1$ naar de toestand met $n_x = 1$, $n_y = 1$ en $n_z = 2$.

$$E_{1,1,1} = 5.7634 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{1,1,2} = 1.1527 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Vershil: 5.736×10^{-19} J

ii) van de toestand met $n_x = 1$, $n_y = 1$ en $n_z = 2$ naar de toestand met $n_x = 1$, $n_y = 2$ en $n_z = 2$.

$$E_{1,1,2} = 1.1527 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_{1,2,2} = 1.7290 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Vershil: 5.7632×10^{-19} J

d) In a) zijn de verschillen tussen de niveaus relatief groot en neemt het verschil toe met n . In b) is het eerste verschil hetzelfde als in a) en het tweede kleiner; hetzelfde geldt voor de situatie in c). De niveaus komen dicht bij elkaar liggen gaande van een eendimensionale doos naar

een twee- of drie-dimensionele doos en de verschillen tussen de eerste paar toestanden zijn hetzelfde.

Opgave 3 (Golffunctie en elektronconfiguratie) (14 pt)

a) (7 pt) De uitdrukkingen van de golffuncties van de $2p_x$, $2p_y$ en $2p_z$ niveaus zijn hieronder gegeven:

$2p_x$:

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-r/2a_0} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$$

$2p_y$:

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-r/2a_0} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$$

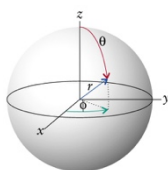
$2p_z$:

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-r/2a_0} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$$

De elektronverdeling in het $2p$ niveau is gegeven door de som van de kwadraten van de golffuncties:

$$\Psi^2(2p_x) + \Psi^2(2p_y) + \Psi^2(2p_z).$$

Laat zien dat de elektronenverdeling in het $2p$ niveau van de grondtoestand van het stikstofatoom sferisch symmetrisch is d.w.z. onafhankelijk van de hoeken θ en ϕ (zie tekening met de bolcoördinaten); hint: $\sin^2(a) + \cos^2(a) = 1$.



b) (7 pt) Welk van de volgende elementen zijn gekenmerkt door een sferisch symmetrisch elektronenverdeling in het buitenste elektronische niveau: O, Cl, Mn, Ca, Ni, Pd.

Uitwerkingen:

a)

$$\begin{aligned} \psi^2(2p_x) + \psi^2(2p_y) + \psi^2(2p_z) &= X^2 [(\sin\theta\cos\phi)^2 + (\sin\theta\sin\phi)^2 + \cos^2\theta] = \\ X^2 [\sin^2\theta (\cos^2\phi + \sin^2\phi) + \cos^2\theta] &= X^2 [\sin^2\theta + \cos^2\theta] = X^2 \end{aligned}$$

De som ψ^2 is onafhankelijk van θ en φ , de elektronenverdeling bij een half of heel gevulde 2p niveau wordt de sferisch symmetrisch. Hetzelfde geldt voor een half en een heel gevulde 3d niveau.

b)

O: nee ($1s^2 2s^2 2p^4$)

Cl: nee ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$)

Mn: ja ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$)

Ca: ja ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$)

Ni: ja ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$)

Pd: ja ($[\text{Kr}] 4d^{10}$)

Opgave 4 (Kwantumgetallen en elektronconfiguratie) (16 pt)

a) (3 pt) i) Atoom orbitalen worden geclassificeerd door de drie kwantumgetallen n , l , m_l . Licht de betekenis toe van deze drie kwantumgetallen; ii) Het vierde kwantumgetal is m_s , licht de betekenis toe van m_s .

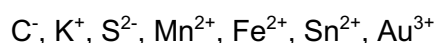
b) (2 pt) Geef de mogelijke waarden van de verschillende kwantumgetallen.

c) (3 pt) i) Geef de mogelijke waarden van de verschillende kwantumgetallen voor $n = 4$, ii) geef het aantal orbitalen voor $n = 4$ en het maximale aantal elektronen die zich kunnen bevinden in de orbitalen met $n = 4$.

d) (3 pt) Teken in één figuur de relatieve energieniveaus van de $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ en $3d$ orbitalen van het H atoom. Geef in de figuur aan in welk orbitaal het elektron zich bevindt in de grondtoestand van het waterstofatoom.

e) (3 pt) Teken in één figuur de relatieve energieniveaus van de $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ en $3d$ orbitalen van het Mn atoom. Geef in de figuur aan in welke orbitalen de elektronen zich bevinden van het Mn atoom in de grondtoestand.

f) (2 pt) i) Geef de volledige elektronenconfiguratie van de onderstaande ionen; ii) het aantal ongepaarde elektronen in de ionen:



Uitwerkingen

a) n : hoofdkwantumgetal, geef het energieniveau van een orbitaal aan.

l : nevenkwantumgetal, geef de vorm van een orbitaal aan.

m_l : magnetische kwantumgetal, geef de ruimtelijke oriëntatie van een orbitaal aan.

m_s : spin van een elektron.

b) $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$

$m_l: -l, \dots, 0, \dots, +l$

$m_s: -1/2; +1/2$

c) i) $n = 4$

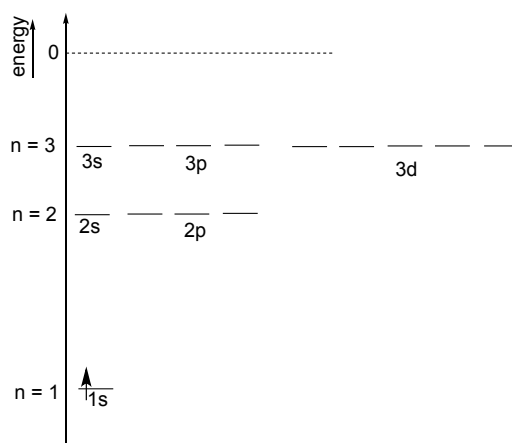
$l = 0, 1, 2, 3$

$m_l = 0; -1, 0, +1; -2, -1, 0, +1, +2; -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$

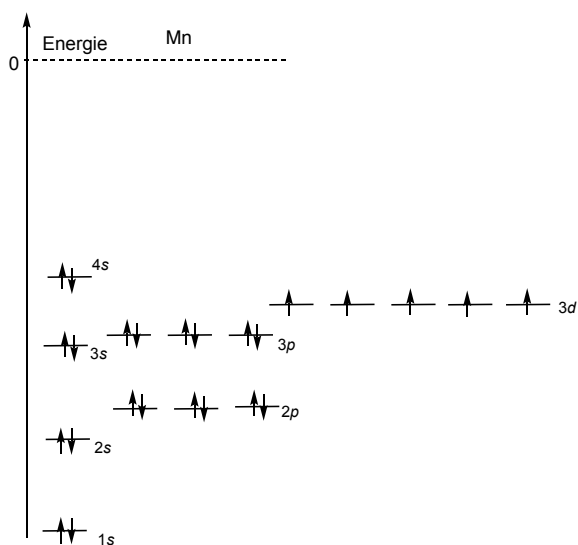
$m_s: -1/2; +1/2$

ii) aantal orbitalen voor $n = 4$ is 16; maximale aantal elektronen wordt dan 32.

d) Waterstof

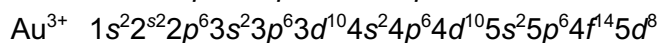
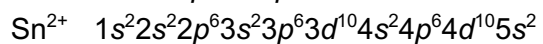
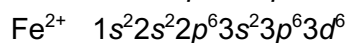
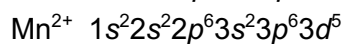
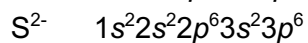
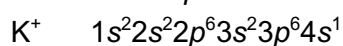
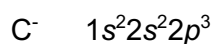


e) Mangaan

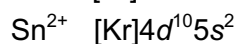
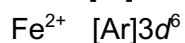
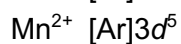
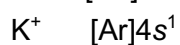


f)

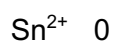
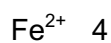
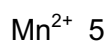
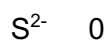
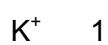
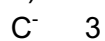
i)



Het kan ook zo:



ii)



Opgave 5 (MO theorie) (18 pt)

De binding in chemische stoffen kunnen beschreven worden met behulp van de zogenaamde "Molecular Orbital Theory".

a) (3 pt) (Teken **i**) het MO diagram van H_2 ; **ii**) het MO diagram van He_2 en **iii**) het MO diagram van Li_2 .

b) (2 pt) Geef met behulp van de MO-diagrammen (vraag **a**) een verklaring voor **i**) dat He_2 geen stabiele verbinding is, en **ii**) dat Li_2 stabiel is.

c) (2 pt) Teken nu het MO-diagram van O_2 en geef een verklaring voor het feit dat O_2 biradicaal karakter heeft.

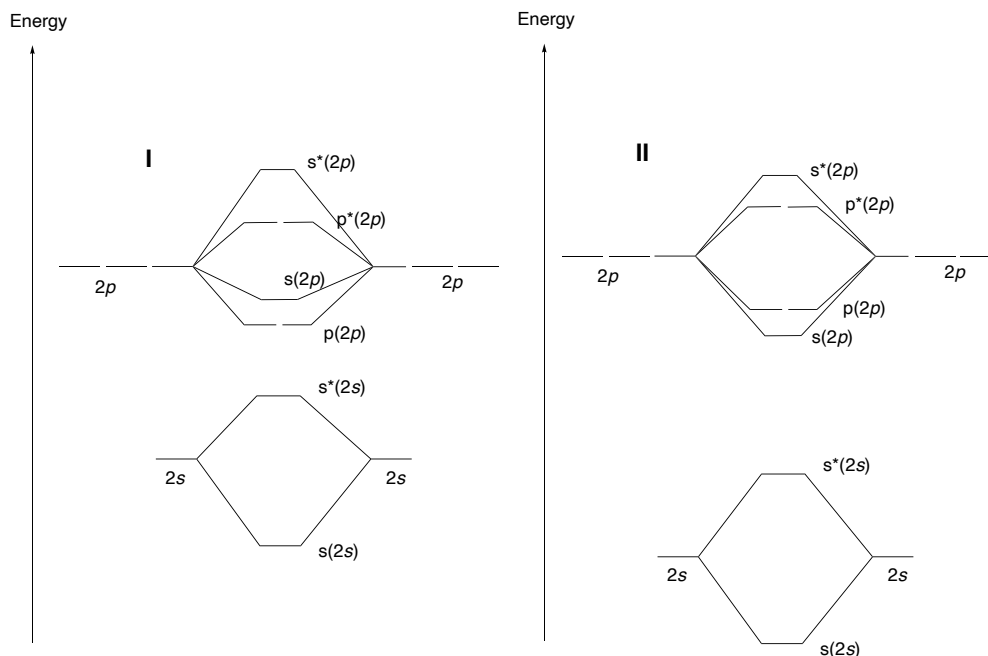
d) (4 pt) Teken een eenvoudig MO-diagram van FO^- .

e) Geef een verklaring voor het feit dat de elektronenaffiniteit van O_2 ($EA(O_2) < 0.45$ eV) veel lager is dan de elektronenaffiniteit van het FO^- ($EA(FO) = 2.3$ eV).

f) (4 pt) Geef de bindings-orde van onderstaande deeltjes ($B.O. = \frac{1}{2} (N - N^*)$, N = aantal elektronen in bindend MO's en N^* aantal elektronen in anti-bindend MO's). Geef aan welke van de volgende deeltjes stabiel zijn en welke niet:



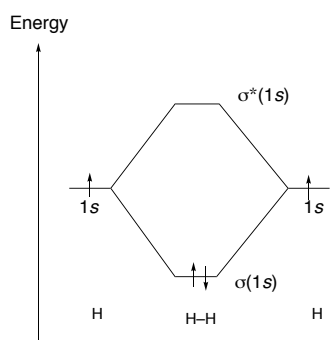
Hulp: ml is van toepassing voor B_2 , C_2 en N_2 en ll is van toepassing voor O_2 en F_2 .



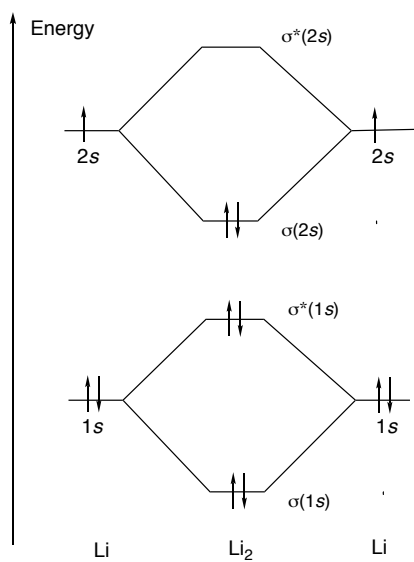
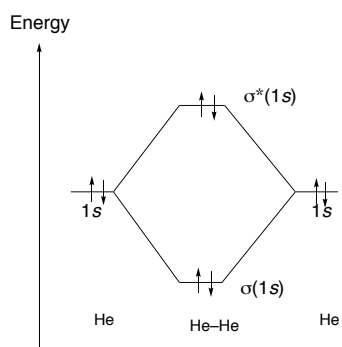
Uitwerkingen

a)

i) H₂:

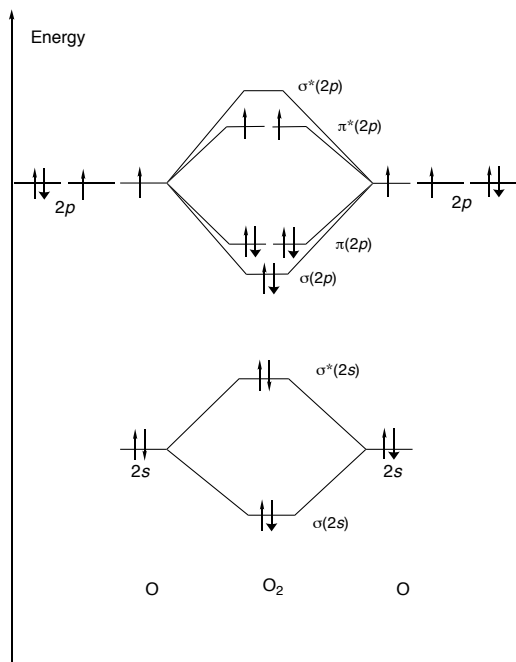


ii) He₂

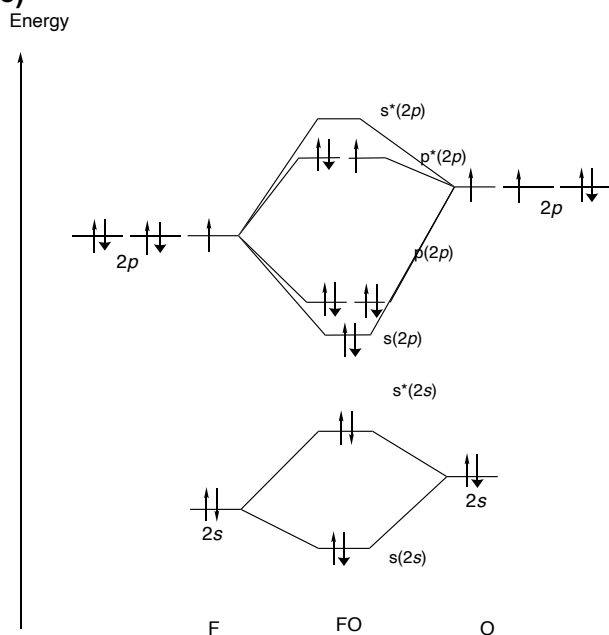


b) Li₂: BO = 1 He₂: BO = 0

c)



c)



d) Door een elektron toe te voegen aan het FO· radicaal is het $\pi^*(2p)$ niveau vol, de energie van het niveau is dan laag. F is ook meer elektronegatief dan O en kan de ladingen stabiliseren in het FO⁻ anion. Een elektron meer in het halfgevolde $\pi^*(2p)$ in O₂ verlaagt de energie van het deeltje maar niet zoveel als voor FO.

e)

FO·	BO = 1,5	stabiel
FO ⁻	BO = 1	stabiel
F ₂ ⁻	BO = 0.5	stabiel
F ₂ ²⁻	BO = 0	niet stabiel
Ne ₂	BO = 0	niet stabiel
Ne ₂ ⁺	BO = 0.5	stabiel

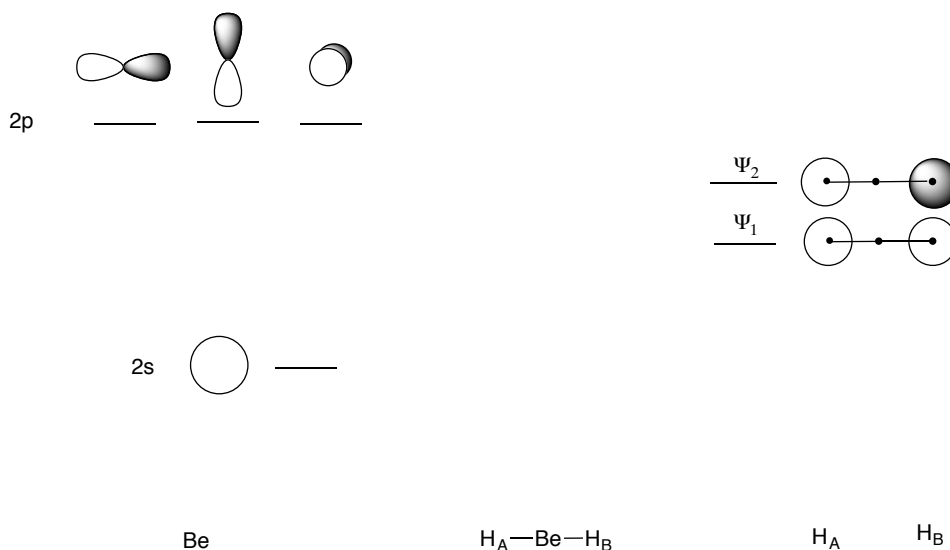
Opgave 6 (Valentiebindingstheorie MO theorie, poly-atomaire moleculen) (16 pt)

BeH₂ is een bijzonder molecuul met een lineaire structuur.



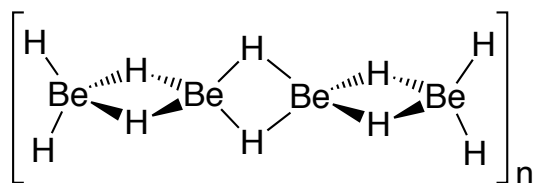
a) (2 pt) Geef de hybridisatie van Be in het BeH₂ molecuul.

b) (5 pt) Teken een MO diagram van het BeH₂ molecuul met onderstaande figuur als uitgangspunt:



c) (2 pt) Geef aan welke MO's **i)** bindend zijn; **ii)** niet-bindend zijn en **iii)** anti-bindend zijn.

d) (2 pt) BeH₂ kan als vaste stof een polymeerachtige structuur, [Be(H)₂]_n, aannemen waarin ieder Be center 4 gecoördineerd is:



Geef de hybridisatie van het Be in [Be(H)₂]_n

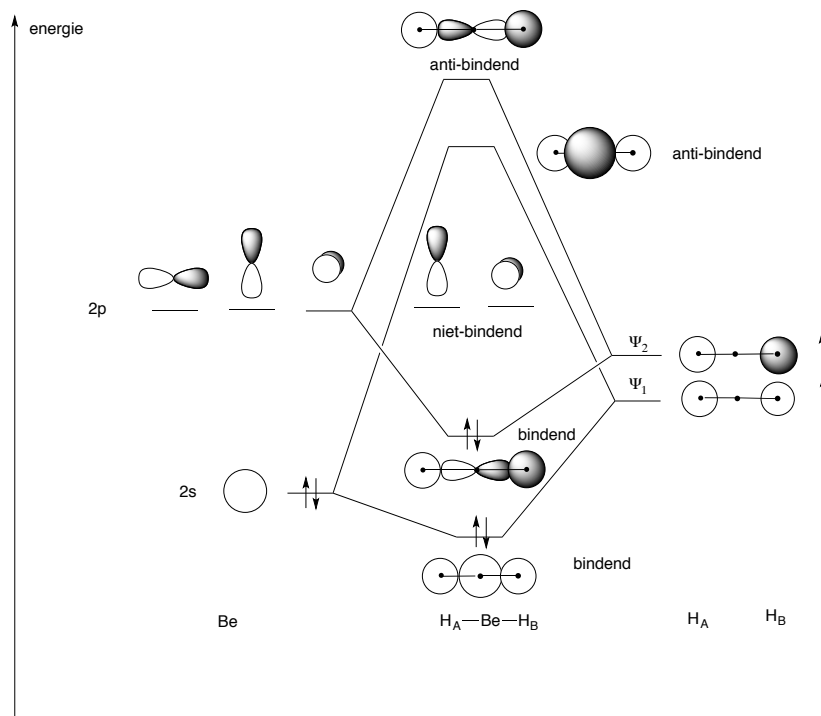
e) (2 pt) Welke atoomorbitalen zijn betrokken bij de vorming van de “Be-H-Be” binding.

f) (3 pt) **i)** Teken een eenvoudig MO-diagram dat de “Be-H-Be” binding kan beschrijven; **ii)** laat zien dat de bindingsorde van de “Be-H-Be” binding 1 is.

Uitwerkingen

a) Be: sp hybridisatie

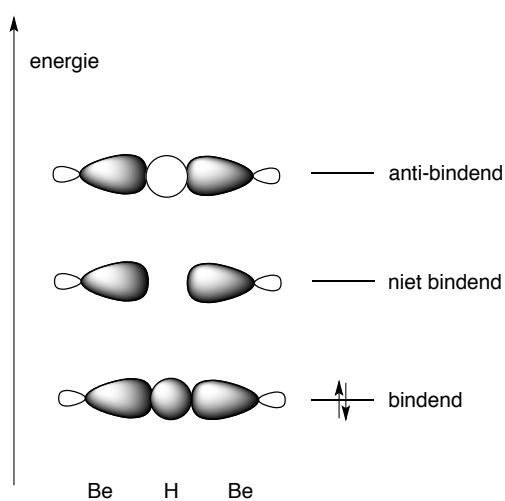
b) en c)



d) Be: sp³ hybridisatie

e) Be_A: sp³ orbitaal H: 1s, Be_B: sp³ orbitaal

f) MO-diagram: twee sp³ orbitalen en een 1s orbitaal -> 3 MO's.



Het gaat om een Be-H binding die een interactie ondergaat met een ander Be atoom; eenvoudig gezegd verdelen de 2 elektronen in de Be-H binding zich over de Be-H-Be interactie; hierdoor wordt de BO = 1.