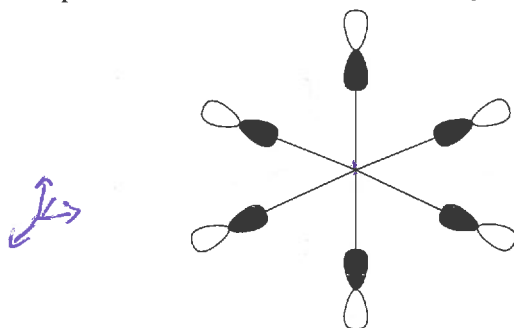


Eindtoets Voortgezette Chemische Binding en Elektriciteit en Magnetisme (6A7X0)
Woensdag 2 juli 2014, 9.00-12.00 uur

- **Maak de opgaven voor het deel Chemische Binding (1 t/m 3) en het deel Elektriciteit en Magnetisme (4 t/m 6) op verschillende antwoordvellen.**
- Houd de beantwoording kort en bondig en schrijf duidelijk leesbaar.
- Motiveer steeds je antwoorden.
- Het gebruik van een rekenapparaat is toegestaan.

Opgave 1. Orbitalen van een octaëdrisch complex

Octaëdrische complexen bestaan uit een overgangsmetaalatom dat door zes liganden omringd is. Voor de binding tussen het metaalatom en de liganden kunnen we volstaan met kijken naar de d orbitalen van het metaalatom en ieder van de liganden kunnen we modelleren met één p orbitaal. De posities van de p orbitalen zijn de hoekpunten van een octaëder met het metaalatom in het centrum. Elke p orbitaal wijst naar het centrale metaalatom. Het complex en de karaktertabel voor O_h symmetrie staan hieronder afgebeeld:



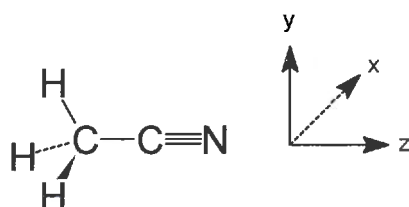
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h=48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

- a. (2 ptn) De d orbitalen van het metaalatom zijn al aangepast aan de symmetrie. Zij vormen een basis voor E_g en T_{2g} . Hoe kun je dat aan de karaktertabel van O_h zien?
- b. (3 ptn) Wat zijn de karakters voor de representatie die je krijgt met een basis die alleen uit de p orbitalen van de liganden bestaat?

- c. (5 ptn) Stel we maken SALC's uit de p orbitalen waarmee we de liganden modelleren. Hoeveel SALC's zou je dan krijgen bij iedere irrep? (Let op. Je hoeft hier geen SALC's te maken)
- d. (5 ptn) Construeer één willekeurige SALC uit de p orbitalen.
- e. (5 ptn) De kleur van tetraëdrische complexen wordt verklaard met behulp van elektronische overgangen tussen de d orbitalen. Is dat ook mogelijk voor octaëdrische complexen; ofwel, is een elektronische overgang tussen E_g en T_{2g} mogelijk? Verklaar je antwoord met behulp van de karaktertabel.

Opgave 2. Vibratiespectroscopie van acetonitril

De moleculaire structuur van acetonitril CH_3CN staat hieronder afgebeeld in de standaardoriëntatie waarbij de z -as overeenkomt met de drietallige rotatie-as.



Beantwoord nu de volgende vragen:

- a. (2 ptn) Tot welke puntgroep behoort acetonitril en hoeveel normaalvibraties zijn er voor CH_3CN ?

De karaktertabel van de betreffende puntgroep is hieronder afgebeeld

	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$

- b. (5 ptn) Toon door middel van een berekening aan dat de symmetrie operatie van alle bewegingen van CH_3CN voldoet aan: $\Gamma = 5A_1 + A_2 + 6E$
- c. (5 ptn) Welke zijn de irreduceerbare representaties (irreps) van de normaalvibraties van CH_3CN ?
- d. (3 ptn) Verklaar waarom in het IR spectrum van CH_3CN 8 banden voorkomen (bij: 2999, 2942, 2249, 1440, 1376, 1134, 918, en 380 cm^{-1}). (Je hoeft alleen het aantal te verklaren).

- e. (5 ptn) Als gegeven is dat de 2999 en 2942 cm^{-1} IR banden overeenkomen met de C-H rekrillingen, maak dan een schatting van de golfgetallen die je kunt verwachten voor deze vibraties in CD_3CN .

Opgave 3. Magnetische resonantie

- a. (5 ptn) In een magneetveld van 4.7 T is ^1H -NMR frequentie 200 MHz. Het 200-MHz ^1H NMR spectrum van een verbinding X in oplossing bevat een doublet en een kwartet bij, respectievelijk, 1.4 en 4.9 ppm. De scalaire koppeling is 6 Hz. Voorspel de afstand tussen de twee signalen en de scalaire koppeling, die in het ^1H -NMR spectrum bij 9.4T gevonden worden, zowel uitgedrukt in ppm, als Hz.
- b. (5 ptn) Voorspel het ^1H -NMR spectrum van 1-ethyl-4-methoxybenzeen met de hieronder aangegeven structuur:



Beantwoord daarbij de volgende vragen:

1. Hoeveel groepen equivalente waterstofatomen zijn in elke verbinding aanwezig?
 2. Maak met de tabel op het formuleblad een schatting voor de posities van de signalen in het ^1H -NMR spectrum.
 3. Voorspel voor elk signaal het opsplitsingspatroon en de relatieve intensiteit.
- c. (5 ptn) Noem twee verschillende typen van hyperfijn interacties tussen een ongepaard elektron en een atoomkern. Leg kort uit door welke fysische interacties deze ontstaan. Hoe manifesteren deze interacties zich in het ESR spectrum van een klein radicaal molecuul in oplossing?

Opgave 4. De wet van Gauß II

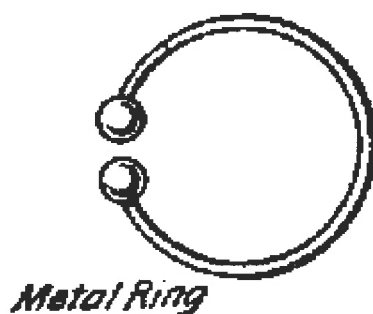
De wet van Gauß II luidt: $\oint_S \vec{B} \cdot \vec{u}_n dS = 0$

- a. (5 ptn) Wat is, in woorden, de precieze betekenis van de symbolen:
- 1) \vec{u}_n
 - 2) S
 - 3) $\oint_S \dots dS$
- b. (5 ptn) Omschrijf de wet van Gauß II in alleen woorden.

- c. (5 ptn) De wet van Gauß II wordt vaak geïnterpreteerd als “Er bestaat geen magnetische lading” Geef in woorden een korte onderbouwing van deze stelling gebruik makend van de wetten van Gauß.

Opgave 5. Heinrich Hertz en de ontdekking van elektromagnetische golven

In 1886 vond Heinrich Hertz het eerste experimentele bewijs ooit voor het bestaan van elektromagnetische golven. Als ‘detector’ van elektromagnetische golven gebruikte hij een metalen ring met daarin een onderbreking (zie Figuur). Twee metalen balletjes zitten aan de uiteindes van de metaaldraad:



Hertz vond dat elektromagnetische golven uitgezonden door een bron, vonken veroorzaakten tussen de bolvormige uiteinden van zijn detector. In zijn experiment gebruikte Hertz golven met een radiële frequentie $\omega (= 2\pi \nu)$ van 10^9 Hz. Met behulp van metalen platen kon Hertz een staande elektromagnetische golf opwekken waarvan de magnetische component geven is door:

$$\vec{B}(y,t) = B_0 \sin(\omega t) \cos(ky) \vec{u}_x$$

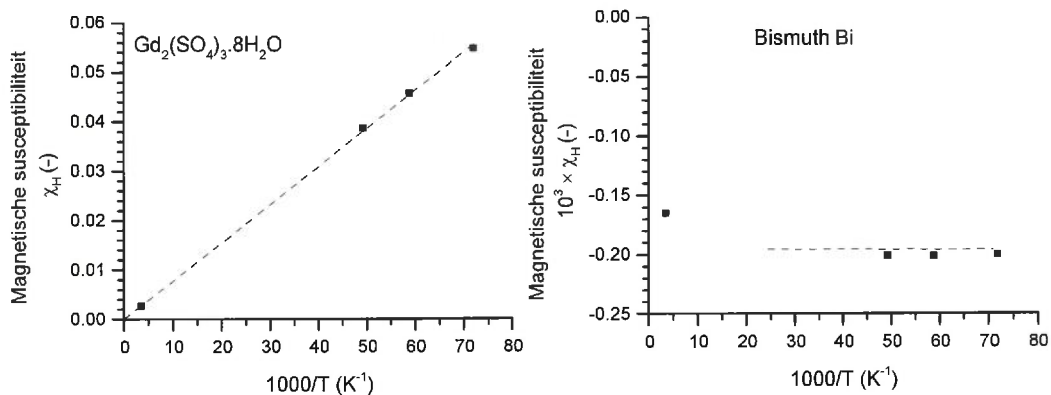
De detector is zo georiënteerd dat de normaalvector op het oppervlak opgespannen door de ring in de \vec{u}_x richting wijst. The middelpunt van de ring ligt op $y=0$.

- a. (5 ptn) Gebruik de wet van Faraday-Henry om het maximale spanningverschil tussen de bolvormige uiteinden van Hertz' ringvormige detector uit te rekenen. Neem hierbij aan de ringvormige detector een straal r heeft van 10 cm en dat $B_0 = 3.3 \times 10^{-4}$ T. Neem verder aan dat de straal r veel kleiner is dan de golflengte van het oscillerende magneetveld zodat het magneetveld als constant beschouwd mag worden over het oppervlak van de ringvormige detector.
- b. (2 ptn) Laat zien met behulp van een berekening zien dat de straal r van de ringvormige detector inderdaad veel kleiner is dan de golflengte van de elektromagnetische straling.

De minimale elektrische veldsterkte die nodig is om een doorslag (vonk) in lucht te maken is $E = 3 \times 10^6$ V/m.

- c. (5 ptn) Bereken de maximale afstand tussen de bolvormige uiteindes van Hertz' ringvormige detector waarbij nog vonken te zien zijn in het experiment in vraag a). (Heb je bij a) geen bruikbaar antwoord ga dan uit van 9000 V)
- d. (3 ptn) Leg uit hoe je de afstand tussen de uiteindes van de detector moet veranderen om nog vonken te kunnen zien als de veldsterkte van het magneetveld een factor twee kleiner zou worden.

Opgave 6. Paramagnetisme en Diamagnetisme



In de jaren 1910-1920 werd in Leiden intensief onderzoek gedaan naar de temperatuursafhankelijkheid en magnetische eigenschappen van materie. Hierboven zie je de resultaten van metingen van de magnetische susceptibiliteit van gadoliniumsulfaat (een zout) en bismut (een metaal).

- a. (5ptn) Zijn gadoliniumsulfaat en bismut paramagnetische of diamagnetische materialen? Beantwoord deze vraag voor ieder materiaal afzonderlijk.
- b. (5ptn) Geef in woorden een kwalitatieve verklaring voor de toename van de magnetische susceptibiliteit van gadoliniumsulfaat bij afnemende temperatuur.
- c. (5ptn) Geef een mogelijke kwalitatieve verklaring voor de waarnemingen dat de magnetische susceptibiliteit van bismut negatief is en bij lage temperatuur nagenoeg constant. Gebruik in je betoog minstens één van de vier vergelijkingen van Maxwell.

De magnetische susceptibiliteit χ_H is een dimensieloze bulkeigenschap. De susceptibiliteit hangt o.a af van het aantal mol magnetische centra per volume eenheid. Chemisch gezien is

de molaire susceptibiliteit χ_H^{mol} in m^3/mol een informatiever getal omdat dit ook de molaire dichtheid (in mol/m^3) van de vaste stof in rekening neemt. Het molecuulgewicht van gadolinium(III)sulfaat octahydraat ($\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) is 741.813 gram/mol en de dichtheid is $3.0 \text{ gram}/\text{cm}^3$

d. (5ptn) Bereken de molaire susceptibiliteit χ_H^{mol} in m^3/mol van gadolinium(III)sulfaat octahydraat bij $T = 20.3 \text{ K}$ uit de experimentele gegevens zoals hierboven gegeven.

De uitdrukking voor de molaire magnetische susceptibiliteit voor een systeem van onafhankelijke magnetische dipolen met grootte m is:

$$\chi_H^{\text{mol}} = \frac{N_A \mu_0 m^2}{3k_b T}$$

e. (5ptn) Met hoeveel ongepaarde elektronen per gadolinium(III) ion kun je de magnetische susceptibiliteit van gadolinium sulfaat ($\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kwalitatief verklaren? Maak een gedetailleerde berekening en verwaarloos hierbij het baanimpulsmoment van de elektronen. Is je antwoord consistent met de halfgevulde 4f schil van Gd(III)?