

Voorblad bij tentamen

(in te vullen door de examiner)

Vaknaam: **Voortgezette Chemische Binding en Electriciteit en Magnetisme** Vakcode: **6A7X0**

Datum: Dinsdag 18 april 2017

Begintijd: 13.30

Eindtijd: 16.30

Aantal pagina's: 7 (inclusief voorblad, exclusief formulebladen)

Aantal vragen: 5

Aantal te behalen punten/normering per vraag: 14 / 18 / 8 / 20 / 20, zoals aangegeven; totaal: 80

Wijze van vaststellen eindcijfer: Aantal behaalde punten delen door 8

Wijze van beantwoording vragen: formulering, ordening, onderbouwing, multiple choice: Formuleer en/of bereken en onderbouw.

Vermeld de juiste eenheden bij de berekening van fysische grootheden.

Inzage: Contact opnemen met de docent

Overige opmerkingen: **Maak de opgaven voor het deel Chemische Binding (1 t/m 3) en het deel Electriciteit en Magnetisme (4 t/m 5) op verschillende antwoordvellen.**

Formulebladen worden door docenten ter beschikking gesteld; niet beschrijven en inleveren na afloop.

Instructies voor studenten en surveillanten

Toegestane hulpmiddelen (mee te nemen door student):

- Notebook
- X Rekenmachine
- X Grafische rekenmachine
- Dictaat/boek
- 1 A4-tje met aantekeningen
- Woordenboek(en). Zo ja, welke: Nee

Let op:

- toiletbezoek is alleen onder begeleiding toegestaan
- binnen 15 minuten na aanvang en 15 minuten voor het einde mag de tentamenruimte niet worden verlaten, tenzij anders aangegeven
- er dient altijd tentamenwerk (volledig ingevuld tentamenpapier: naam, studentnummer e.d.) te worden ingeleverd
- tijdens het tentamen dienen de huisregels in acht te worden genomen
- aanwijzingen van examinatoren en surveillanten dienen opgevolgd te worden
- etui ligt niet op tafel
- onderling worden geen hulpmiddelen geleend/uitgewisseld

Tijdens het maken van schriftelijke tentamens wordt onder (poging tot) fraude in ieder geval verstaan:

- gebruik van anderz ID-bewijs/campuskaart
- mobiele telefoon of enige andere media dragende devices liggen op tafel of zijn opgeborgen in de kleding
- (poging tot) gebruik van ongeoorloofde bronnen en hulpmiddelen, zoals internet, mobiele telefoon e.d.
- het gebruik van een clicker die niet je eigen clicker is
- ander papier voor handen hebben dan door de TU/e is verstrekt, tenzij anders aangegeven
- toiletbezoek (of naar buiten lopen) zonder toestemming of begeleiding

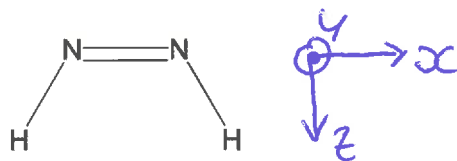
Eindtoets Voortgezette Chemische Binding en Elektriciteit en Magnetisme (6A7X0)

Dinsdag 18 april 2017, 13.30-16.30 uur

- Maak de opgaven voor het deel Voortgezette Chemische Binding (1 t/m 3) en het deel Elektriciteit en Magnetisme (4 t/m 5) op verschillende antwoordvellen.
- Houd de beantwoording kort en bonding en schrijf duidelijk leesbaar.
- Motiveer steeds je antwoorden.
- Het gebruik van een (grafisch) rekenapparaat is toegestaan.

Opgave 1. (14 punten) Moleculaire orbitalen van diimide

Eén van de mogelijke structuren van het diimide-molecuul HNNH is vlak en ziet er als volgt uit.



Het molecuul heeft dan C_{2v} -symmetrie. De karaktertabel voor die symmetrie is als volgt. Het assenstelsel is zo gekozen dat het xz -vlak het vlak van het molecuul is.

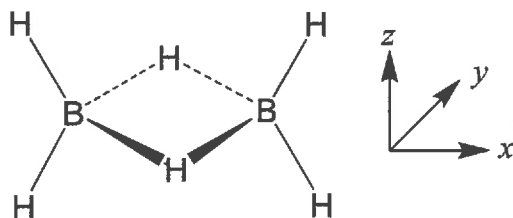
C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

Als basis voor de MO's van het molecuul nemen we de $2s$ en $2p$ orbitalen van de stikstofatomen en de $1s$ orbitalen van de waterstofatomen.

- (4 pt) Wat zijn de karakters voor de representatie van diimide die verkregen wordt met bovengenoemde basis?
- (4 pt) Stel we construeren SALC's uit de bovengenoemde basis. Hoeveel SALC's zou je dan krijgen bij iedere irreduceerbare representatie? (Let op. Je hoeft hier geen SALC's te maken.)
- (3 pt) Bepaal een MO zonder een seculiere vergelijking op te lossen. Wat is de betekenis van die MO voor de bindingen in het molecuul?
- (3 pt) De laagste elektronische excitatie-energie van een molecuul is die van de hoogste bezette (HOMO) naar de laagste onbezette moleculaire orbitaal (LUMO). Voor de bovenstaande structuur van HNNH is de HOMO een B_1 -orbitaal en de LUMO een A_2 -orbitaal. Is er een toegestane overgang (dat wil zeggen een overgang door het elektrische veld van elektromagnetische straling) tussen die orbitalen mogelijk?

Opgave 2. (18 punten) Vibraties van diboraan

De molecuulstructuur van diboraan (B_2H_6) staat hieronder afgebeeld in de standaardoriëntatie waarbij de z -as overeenkomt met een tweetallige as, twee H atomen in het xy vlak liggen, en vier H atomen in het xz vlak.

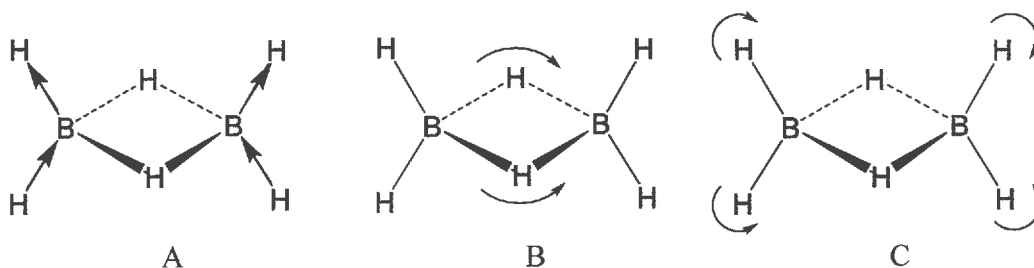


Beantwoord nu de volgende vragen:

- a. (2 pt) Tot welke puntgroep behoort B_2H_6 en hoeveel normaalvibraties zijn er?
- b. (6 pt) Bepaal met een berekening dat de volledige representatie van de normaalvibraties (Γ_{vib}) van B_2H_6 voldoet aan $\Gamma_{\text{vib}} = 4A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g} + A_u + 3B_{1u} + 2B_{2u} + 3B_{3u}$. Gebruik onderstaande karakertabel.

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h = 8$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

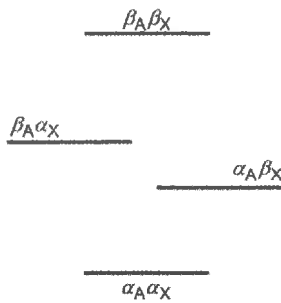
- c. (2 pt) Welke (van de onder c gevonden) normaalvibraties van B_2H_6 zijn infrarood actief en welke zijn Raman actief?
- d. (6 pt) Voor de normaalvibraties van B_2H_6 kunnen onder andere de drie onderstaande infrarood actieve vibratiemodes A t/m C getekend worden. Geef voor elk van deze vibratiemodes aan bij welke irreduceerbare representatie deze behoort. Bekijk daartoe welke symmetrie-elementen bij de beweging behouden blijven.



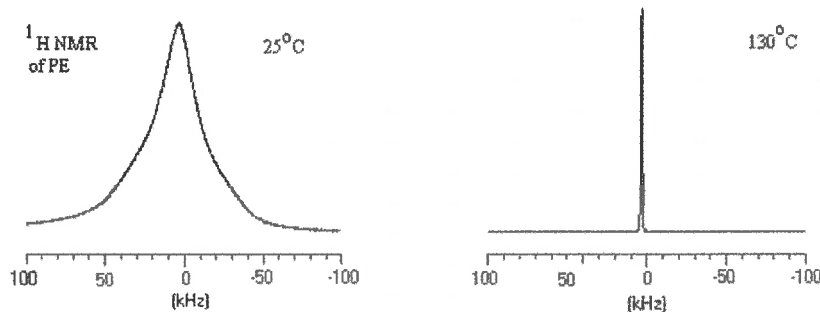
- e. (2 pt) In het infraroodspectrum van B_2D_6 zijn de banden verschoven t.o.v. B_2H_6 . Leg uit in welke richting de banden zullen verschuiven (hogere of lagere golfgetallen) en of die verschuiving voor alle infrarood banden hetzelfde is of niet.

Opgave 3. (8 punten) NMR

- a. (4 pt) Hieronder is het energieschema afgebeeld voor een AX kernspinsysteem met twee $I = \frac{1}{2}$ kernen. Neem het schema over en geef aan tussen welke niveaus overgangen gemeten zullen worden met NMR spectroscopie. Hoe ziet het NMR spectrum er dan uit?



- b. (4 pt) Hieronder is het 1H NMR spectrum van polyethyleen (PE) weergegeven bij 25 °C (circa 10 °C onder het smeltpunt). De lijnbreedte bij 25 °C wordt veroorzaakt door de dipoolkoppeling tussen de waterstofkernen in het polymeer. Verklaar de lijnversmalling bij toenemende temperatuur.



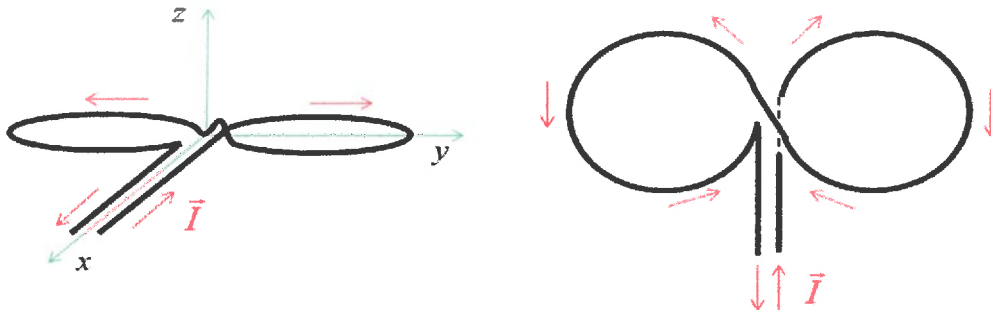
Opgave 4. (20 punten) De wet van Faraday-Henry en transcraniale stimulatie van hersencellen

De wet van Faraday-Henry luidt: $\oint_c dl \vec{E} \cdot \vec{u}_t = -\frac{d}{dt} \int_{S_c} dS \vec{B} \cdot \vec{u}_n$

- a. (4 pt) Omschrijf de wet van Faraday-Henry in alleen woorden.

Voor sommige medische behandelingen en/of onderzoek is het van belang om hersencellen te kunnen stimuleren. Door een elektrisch veld aan te leggen over een zenuwcel kan je ervoor zorgen dat de zenuwcel een zenuwpuls uitzendt. Het benodigde elektrische veld kan lokaal opgewekt worden door lading te injecteren met een elektrode. Dit heeft als belangrijk nadeel dat er een gaatje in de schedel (Latijn: cranium) van de patiënt gemaakt moet worden. Als alternatief voor deze medisch riskante handeling methode heeft men transcraniale magnetische stimulatie (TMS) methode ontwikkeld. De spoel die gebruikt wordt voor TMS heeft de vorm

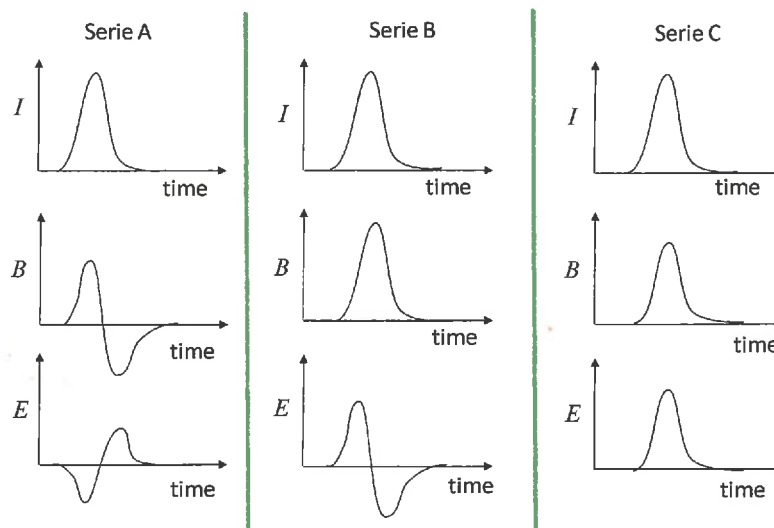
van een “acht” (∞ , zie Figuur 1). Deze speciale vorm van de spoel maakt dat het opgewekte magneteveld beter gelokaliseerd is in de ruimte dan bij een gewone ronde stroomlus. Bij TMS stuurt men korte stroompulsen ($\sim 10 \mu\text{s}$) door de spoel.



Figuur 1. Spoel voor transcraniale magnetische stimulatie. Rode pijlen geven de richting van de stroom aan.

- b. (4 pt) Leg kort uit, gebruikmakend van de wet van Faraday-Henry, hoe het mogelijk is om toch een elektrisch veld binnen de schedel van een patiënt op te wekken zonder een elektrode in te brengen.
- c. (4 pt) Schets de richting waarin de magnetische veldlijnen lopen als er een constante stroom door de achtvormige spoel loopt in de richting aangegeven in Figuur 1. Maak een duidelijke tekening.
- d. (4 pt) Leg uit waar het magneteveld het sterkst is rond de achtvormige spoel.

In Figuur 2 staat de stroomsterkte uitgezet tegen de tijd. In Figuur 2 staan drie verschillende series van stroom I , magnetische veldsterkte B en elektrische veldsterkte E tegen tijd grafieken onder elkaar. Een van de drie verticale series beschrijft het gedrag van I , B en E bij de achtvormige spoel op een correcte manier.



Figuur 2. Drie series van stroom - magnetische veldsterkte - elektrische veldsterkte tegen tijd diagrammen. Eén van de drie series (A, B of C) beschrijft het gedrag van I , B en E vs. tijd rond de achtvormige spoel in Figuur 1 op een correcte manier.

- e. (4 pt) Leg uit welke van de drie series (A, B of C) de correcte beschrijving van $I(t)$, $B(t)$ & $E(t)$ rond de achtvormige spoel geeft.

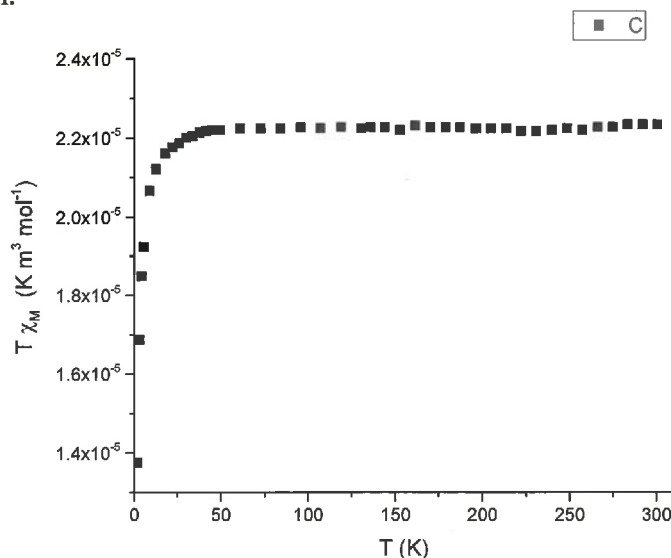
Opgave 5. (20 punten). Magnetische susceptibiliteit van koperverbindingen

Abrahams en medewerkers hebben de magnetische eigenschappen van Cu coördinatieverbindingen onderzocht. In deze opgave gaan we dieper in op de verbinding $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_4[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4]\}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ waarin Cu ionen zowel in de tweewaardige (Cu(II)) als in de éénwaardige oxidatie toestand (Cu(I)) voorkomen. Cu(I) heeft een volle d schil; in Cu(II) is één van de in totaal 5 $3d$ -banen half bezet.

- a. (4 pt) Leg uit waarom Cu(I) verbindingen meestal diamagnetisch zijn en Cu(II) verbindingen vaak paramagnetisch. Wat is het spinkwantumgetal S voor Cu(II) en voor Cu(I)?

Abrahams en medewerkers hebben de molaire magnetische susceptibiliteit χ_M van hun koperverbinding bepaald. In de grafiek hieronder hebben ze de molaire susceptibiliteit vermenigvuldigd met de absolute temperatuur T en dit product ($T\chi_M$) uitgezet als functie van de absolute temperatuur T . Merk op dat voor de chemische samenstelling zoals hierboven gegeven, dat χ_M de susceptibiliteit is per 4 mol Cu(II) ionen.

- b. (4 pt) In het temperatuurbereik $30 \text{ K} < T < 310 \text{ K}$ is het product $T\chi_M$ constant. Leg uit waarom.



Figuur 3. $T\chi_M$ vs. temperatuur (K) voor $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_4[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4]\}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in een constant magnetisch veld van 1 Tesla.

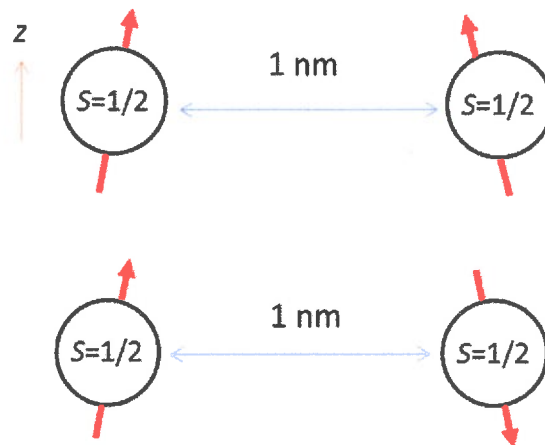
- c. (4 pt) Reken uit, voor de spinkwantumgetallen S die je bij vraag a) hebt gegeven, wat de molaire susceptibiliteit van de koperverbinding zou moeten zijn. Vergelijk de voorspelde waarde met het experimentele resultaat uit Figuur 3.

Voor temperaturen lager dan 30 K, zakt de waarde van het product $T\chi_M$ in met afnemende temperatuur. In het algemeen kan deze verandering verklaard worden door aan te nemen dat er

zwakke interacties zijn tussen de spins die bij lage temperatuur het magnetische gedrag gaan beïnvloeden.

- d. (4 pt) Beredeneer of er bij lage temperatuur ferromagnetische of anti-ferromagnetische interacties tussen de spin moeten zijn om het afwijkende gedrag van $T\chi_M$ te kunnen verklaren.

Verschillende mechanismen kunnen bijdragen aan interacties tussen elektronenspins. Een mogelijk mechanisme is exchange interactie via de chemische binding tussen de atomen die de spins dragen. Dit kan alleen kwantummechanisch beschreven worden. Een ander mechanisme is de dipool-dipool koppeling wisselwerking door de ruimte heen. Dit laatste mechanisme kun je ook klassiek beschrijven zoals we in het college hebben gedaan hebben.



Figuur 4. Twee mogelijke oriëntaties van naburige spins met $S = 1/2$ op een onderlinge afstand van 1 nm.

- e. (4 pt) Bereken het energieverval tussen de twee mogelijke oriëntaties van twee spins met $S = 1/2$ ten gevolge van dipool-dipool wisselwerking op een onderlinge afstand van 1 nm zoals hierboven getekend in Figuur 4. Neem aan dat de spins gekwantiseerd zijn en dat de projectie van de spin langs de z -as gelijk is aan $m_s\hbar$.

EINDE

