

מבוא לקשר כימי (69311) - מבחן מועד א' תשע"ט

פרופ' רועי בר

23 ביולי 2020

הוראות כלליות

- משך הבחינה: שלוש שעות
- ענו על שאלה 1 ועל אחת משתי השאלות 2 או 3 (כל שאלה 50 נק').
- תוכלו להשתמש בדפי הנוסחאות ומחברות פתוחות.
- שימו לב, ניתן לצבור חלקיות ציון בכל שאלה אם עונים על סעיפים שנכונים חלקית, ואין ציון שלילי (לא מעניש על ניחוש).

1 נכון או לא נכון? (50 נק')

לכל משפט או שאלה, בחרו בתשובה הנכונה ביותר. 10 נק' לשאלה:

- בתורת ההפרעות, התיקון מסדר ראשון לאנרגיה של רמת היסוד הנו תמיד שלילי:
 - (א) (10 נק') לא תמיד נכון: הסימן של התיקון יכול להיות חיובי או שלילי, תלוי בכיוון השדה המצתמד להפרעה.
 - (ב) (3 נק') נכון. לפי תורת הוריאציה אנרגיית מצב היסוד האמיתית היא תמיד מינימום.
 - (ג) (0 נק') לא נכון. התיקון תמיד חיובי כי השדה המפריע מוציא את המערכת מהשיווי משקל.
 - (ד) (0 נק') לא תמיד נכון: התיקון מסדר ראשון של האנרגיה יכול להיות גם מספר מרוכב.
- נכון או לא: עקום פוטנציאל בורן-אופנהיימר למצב היסוד של מולקולת H_2^+ דומה אך לא זהה לעקום בורן-אופנהיימר של מולקולת D_2^+ :
 - (א) (3 נק') נכון, כי המסה המצומצמת של המולקולה שונה.
 - (ב) (3 נק') לא נכון, כי קרוב בורן-אופנהיימר מוצדק יותר ככל שהגרעינים כבדים יותר.
 - (ג) (3 נק') נכון, לאיזטופים שונים יש אנרגיית אפס ויברציונית שונה (כי $\omega = \sqrt{k/\mu}$), כאשר μ המסה המצומצמת ששווה למחצית המסה של האיזטופ).
 - (ד) (10 נק') לא נכון, פוטנציאל בורן-אופנהיימר תלוי רק באורך הקשר בין שני הגרעינים ולא במסתם.
 - (ה) (0 נק') לא מדויק, עדיין יש הסטה בקבוע התלוי במסה.
- הספין של האלקטרון נמצא במצב הבא: $|\psi\rangle = \cos\theta |\alpha_z\rangle + \sin\theta |\beta_z\rangle$ (באשר $|\alpha_z\rangle$ הוא מצב-ספין מעלה ו- $|\beta_z\rangle$ הוא מצב-ספין מטה). מהו ערך-התצפית של אופרטור היטל הספין $\hat{S}_z$? בחר את אחת האפשרויות:
 - (א) (4 נק') מכיוון ש- $\hat{S}_z |\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle$ וגם $\hat{S}_z |\beta_z\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta_z\rangle$ אז ברור ש- $\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (\cos\theta - \sin\theta)$ ואמנם, אם $\theta = 0$ אז $|\psi\rangle = |\alpha_z\rangle$ ואז התשובה נכונה היא $\frac{\hbar}{2}$ וגם, אם $\theta = \frac{\pi}{2}$ אז $|\psi\rangle = |\beta_z\rangle$ ואז התשובה נכונה כי היא $-\frac{\hbar}{2}$.
 - (ב) (2 נק') האלקטרון הוא בעל היטל ספין $\frac{\hbar}{2}$ ללא תלות במצב.

(ג) (10 נק') $\frac{\hbar}{2} \cos 2\theta$ (זה יוצא מחישוב ערך התצפית).

4. במסגרת קרוב בורן-אופנהיימר של מערכת $(\text{H-He})^{2+}$ מחשבים את עקומות האנרגיה האלקטרונית $E_n(R)$ ברמה האלקטרונית ה- n , כפונקציה של המרחק בין הגרעינים R . שימו לב ש $E_n(R)$ הן אנרגיות אלקטרוניות ללא הדחייה הגרעינית.

לגבי $E_n(R)$: כאשר $n = 1$ זו עקומת מצב היסוד וכאשר $n = 2$ זו עקומת המצב המעורר הראשון, וכו'. ציינו אלו מבין המשפטים הבאים נכונים או לא נכונים:

(א) (נכון) כאשר $R \rightarrow 0$ מתקיים $E_1 \rightarrow -4.5E_h$ ואילו כאשר $R \rightarrow \infty$ מתקיים $E_2(R) \rightarrow -0.5E_h$ והמצב הנו בעל ניוון של 8 (כולל הניוון הנובע מהספין).

(ב) (לא נכון) כאשר $R \rightarrow 0$ מתקיים $E_1 \rightarrow -5E_h$ ו- כאשר $R \rightarrow \infty$ מתקיים $E_1(R) \rightarrow -2E_h$.

(ג) (נכון) כאשר $R \rightarrow 0$ מתקיים $E_1 \rightarrow -4.5E_h$ ו- כאשר $R \rightarrow \infty$ מתקיים $E_1(R) \rightarrow -2E_h$.

(ד) (לא נכון) כאשר $R \rightarrow 0$ מתקיים $E_1 \rightarrow -5E_h$ ו- כאשר $R \rightarrow \infty$ מתקיים $E_2(R) \rightarrow -0.5E_h$.

5. אלקטרון מסתובב על טבעת ברדיוס a במישור $x-y$ בנוכחות שדה מגנטי B המכוון בניצב לטבעת (ציר z). האנרגיה המגנטית של האלקטרון היא $E_B = \frac{eB}{2m_e} L_z$. איזה משפט מהבאים מתאר באופן המדויק ביותר את תכונות מצב היסוד של האלקטרון (יש להתעלם מקיומו של הספין האלקטרוני):

(א) (7 נק') מצב היסוד הוא פונקציה עצמית גם של L_z וגם של ההמילטוניאן. זהו המצב $\varphi_m(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$ כאשר m הנו המספר השלם הכי קרוב למספר $M \equiv -\frac{ea^2B}{2\hbar}$. בדרך כלל, מצב היסוד הנו בלתי-מנוון.

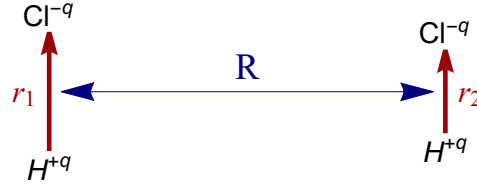
(ב) (2 נק') מצב היסוד $\varphi(\phi)$ היא פונקציה מחזורית של הזווית. לא ניתן לומר הרבה מעבר לזה על הבעיה.

(ג) (10 נק') מה שנאמר בסעיף 5א הוא נכון, חוץ מתיקון אחד: אמנם, בדרך כלל, מצב היסוד הנו בלתי-מנוון אבל אם M הוא כפולה אי-זוגית של חצי (למשל $M = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \dots$) אז מצב היסוד מנוון פעמיים.

(ד) (3 נק') השדה המגנטי יסיר את הניוון של המצבים עם $m \neq 0$ אבל מצב היסוד (זה עם $m = 0$) איננו מנוון, כך שלא תהיה לשדה המגנטי השפעה כלשהי על מצב היסוד: גם האנרגיה וגם הניוון של מצב היסוד לא יושפעו מהשדה המגנטי.

2 מזהמים מולקולריים - דיפולריים בגביש (50 נק')

בשאלה זו נתרכז במזהמים מולקולריים HCl המושגלים בגביש מארח בריכוז לא גבוה, כך שהמרחק הטיפוסי R בין שתי מולקולות זיהום גדול יחסית לגודלן.



איור 1: איור לשאלה 2: שתי מולקולות HCl במרחק גדול יחסית R . אנרגיית האינטראקציה בין שני דיפולים μ_1 ו- μ_2 בתצורה זו היא: $E_{dip} = \frac{\kappa \mu_1 \mu_2}{R^3}$.

1. (10 נק') ראשית, נחקור את מולקולת ה-HCl הבודדת בגביש. אורך הקשר של HCl הנו $r_B = 2.4a_0$ (להגדרת היחידות ראו טבלה 1) ומומנט הדיפול שלה הנו $\mu_B = q \times r_B = 0.4ea_0$. המולקולה יכולה לבצע תנועה ויברציונית, ואז המרחק r בין H ו-Cl מתנדנד סביב r_B בזמן מחזור $T = 462au$ (אנו נניח שהמטען q קובע לא משתנה בתנועה). מובן שבמקרה זה מומנט הדיפול הרגעי גם הוא מתנדנד $\mu = q \times r$, נניח גם, שניתן להניח שפוטנציאל בורן-אופנהיימר $V(r)$ של HCl תלוי רק במרחק r בין שני האטומים (ולא במיקום או בתנועת אטומי הגביש המארח).

תחת הנחות ונתונים אלה, ענו בבחירה של אחת מהתשובות הבאות: מה ניתן לומר (בקירוב הרמוני) על $V(r)$?

(א) (0 נק') זהו קשר בעל אופי יוני ומכאן, $V(r) = -\frac{\kappa q^2}{|r - r_B|}$.

(ב) (7 נק') $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2(r - r_B)^2$ כאשר $\omega = \frac{2\pi}{T}$ ו- m היא מסת המולקולה.

(ג) (10 נק') $V(r)$ היא פונקציית פוטנציאל שמקבלת את המינימום שלה בנקודה $r = r_B$ והנגזרת השנייה שלה בנקודה זו היא $V''(r_B) = m\omega^2$, כאשר $\omega = \frac{2\pi}{T}$ ו- m היא בקירוב מסת אטום המימן (או, למדייקים, מסה מצומצמת השווה ל $\frac{35}{36}$ כפול מסת המימן).

(ד) (5 נק') כמו סעיף (ג1) אבל יש להוסיף את אנרגיית הדחייה הגרעינית $E_{nuc}(r) = \frac{17\kappa e^2}{r}$.

(ה) (2 נק') כמו סעיף (ג1) אבל יש להוסיף את אנרגיית הדחייה הגרעינית $E_{nuc}(R) = \frac{17\kappa e^2}{R}$.

2. (10 נק') כעת, נתבונן באיור 1 המראה שתי מולקולות HCl הנמצאות במרחק R זה מזה. כאמור, מולקולות אלה הן בעלות דיפול חשמלי $\mu_1 = q \times r_1$ ו- $\mu_2 = q \times r_2$, כמתואר בטקסט של האיור. האנרגיה של האינטראקציה ביניהם E_{dip} גם היא נתונה באיור. בהתבסס על הנתונים בסעיף הקודם ובאיור, וכן בנתון $R = 7a_0$, אנרגיית בורן-אופנהיימר של המערכת היא, בקירוב הרמוני:

$$\hat{V} = \frac{1}{2}m\omega^2 \left[(\hat{r}_1 - r_B)^2 + (\hat{r}_2 - r_B)^2 + 2g\hat{r}_1\hat{r}_2 \right] + const \quad (1)$$

כאשר ערכו של g הנו, בקירוב:

(א) (4 נק') 0.00012

(ב) (10 נק') 0.00024

(ג) (0 נק') $0.00314a_0$

(ד) (0 נק') $-0.00314a_0$

3. (10 נק') אורך הקשר שיווי המשקל בתנאים אלה הינו:

(א) (4 נק') הוא קטן: $r_{eq} = r_B(1 - g)$. הגיוני שיקטן, כי האינטראקציה הדיפולרית מעלה את האנרגיה ופרופרציונית לדיפול בריבוע. ולכן המערכת מנסה להקטין את מומנט הדיפול על כל מולקולה.

(ב) (2 נק') הוא גדל: $r_{eq} = r_B (1 + g)$. הגיוני שיגדל, כי האינטראקציה הדיפולרית מעלה את האנרגיה ולכן האטומים מנסים לברוח.

(ג) (10 נק') הוא קטן: $r_{eq} = \frac{r_B}{1+g}$. הגיוני שיקטן, כי האינטראקציה הדיפולרית מעלה את האנרגיה ופרופרציונית לדיפול בריבוע. ולכן המערכת מנסה להקטין את מומנט הדיפול על כל מולקולה.

(ד) (4 נק') הוא גדל: $r_{eq} = \frac{r_B}{1-g}$. הגיוני שיגדל, כי האינטראקציה הדיפולרית מעלה את האנרגיה ולכן האטומים מנסים לברוח זה מזה.

(ה) (0 נק') לא משתנה: באוסצילטור הרמוני אין כל קשר בין האינטראקציה הדיפולרית לאורך הקשר.

4. (12 נק') באמצעות המעבר לקואורדינטות

$$\hat{r}_1 - r_{eq} = \frac{\hat{X} + \hat{x}}{\sqrt{2}}, \quad \hat{p}_1 = \frac{\hat{P} + \hat{p}}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

$$\hat{r}_2 - r_{eq} = \frac{\hat{X} - \hat{x}}{\sqrt{2}}, \quad \hat{p}_2 = \frac{\hat{P} - \hat{p}}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

קבעו אם הטענות להלן נכונות או שגויות:

(א) (לא נכון) האנרגיה הקינטית במערכת הקואורדינטות החדשה היא:

$$\hat{T} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu}$$

באשר M המסה הכוללת ו- μ המסה המצומצמת.

(ב) (נכון) האנרגיה הקינטית בשתי מערכות הקואורדינטות היא:

$$\hat{T} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

(ג) (נכון) האנרגיה הפוטנציאלית במערכת הקואורדינטות החדשה היא:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} m \omega^2 \left[\hat{X}^2 (1 + g) + \hat{x}^2 (1 - g) \right] + V_{min}$$

כאשר V_{min} האנרגיה המינימלית של פוטנציאל בורן-אופנהיימר.

(ד) (לא נכון) על מרכז המסה לא פועל כוח. לכן האנרגיה הפוטנציאלית במערכת הקואורדינטות החדשה היא:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 + V_{min}$$

כאשר V_{min} האנרגיה המינימלית של הפוטנציאל.

5. (8 נק') רמות האנרגיה הויברציוניות של המערכת הדו-מולקולארית מתוארות על ידי שני מספרים קוונטים $k = 0, 1, 2, \dots$ ו- $l = 0, 1, 2, \dots$ והן:

$$E_{k,l} = \frac{1}{2} \hbar \omega_+ \left(k + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \hbar \omega_- \left(l + \frac{1}{2} \right) + V_{min} \quad (4)$$

כאשר: ו- V_{min} האנרגיה המינימלית של פוטנציאל בורן-אופנהיימר ואילו $\omega_{\pm}$ נתונים על-ידי הביטויים:

$$\omega_{\pm} = (1 \pm g) \omega \quad (\text{א} \text{ 2 נק'})$$

$$\omega_{\pm} = \sqrt{1 \pm g} \omega \quad (\text{ב} \text{ 8 נק'})$$

$$\omega_{\pm} = (1 \pm g) \frac{T}{2\pi} \quad (\text{ג} \text{ 0 נק'})$$

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega}{1 \pm g} \quad (\text{ד} \text{ 2 נק'})$$

ב ה צ ל ח ה !!

גודל	שם הקבוע	הגודל ביחידות אטומיות
פעולה	קבוע פלאנק מצומצם	$\hbar$
מסה	מסת המנוחה של אלקטרון	m_e
הקבוע	המטען היסודי	e
אורך	רדיוס בוהר	a_0
אנרגיה	אנרגיית הרטרי	$E_h = \frac{\kappa e^2}{a_0} = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$
זמן	יחידת זמן אטומי	$au = \hbar E_h^{-1}$
	מסת פרוטון	$1836m_e$

טבלה 1: טבלת יחידות אטומיות