

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
 Institutt for fysikk

Faglig kontakt under eksamen:
 Margareth Nupen, tel. 73 55 96 42
 Ingjald Øverbø, tel. 73 59 18 67

EKSAMEN I SIF4048
KJEMISK FYSIKK OG KVANTEMEKANIKK

Mandag 6. mai 2002
 kl. 09.00 - 15.00

Tillatte hjelpemidler: Godkjent kalkulator
 Rottmann: Matematisk formelsamling

To ark med uttrykk og formler samt nomenklatur for organiske forbindelser er vedlagt.
 Sensuren faller 27. mai 2002.

Oppgave 1

En partikkel med masse m beveger seg i én dimensjon, i et potensial $V(x)$ som spesifiseres først i pkt. **d** og pkt. **e** nedenfor. Ved $t = 0$ prepareres dette systemet i en begynnelsestilstand beskrevet ved bølgefunksjonen

$$\Psi(x, 0) = (2\beta/\pi)^{1/4} e^{-\beta x^2} e^{ip_0 x/\hbar}.$$

- a.** Vis at $\Psi(x, 0)$ er normert. Hva er forventningsverdien $\langle x \rangle_0$ ved $t = 0$?
- b.** Angi den hermiteske operatoren \hat{p}_x som svarer til observabelen p_x . Regn ut $\hat{p}_x \Psi(x, 0)$, og vis at $\Psi(x, 0)$ ikke er en egenfunksjon til operatoren \hat{p}_x . Finn forventningsverdien $\langle p_x \rangle_0$ ved $t = 0$.
- c.** Beregn også forventningsverdiene $\langle x^2 \rangle_0$ og $\langle p_x^2 \rangle_0$ og usikkerhetene $(\Delta x)_0$ og $(\Delta p_x)_0$, og vis at produktet av de to usikkerhetene er lik $\frac{1}{2}\hbar$.
- d.** Anta først at partikkelen er fri [$V(x) = 0$], og vis at impulsen da er en bevegelseskonstant, dvs at forventningsverdien $\langle p_x \rangle_t$ ved tiden t er uavhengig av t . Vis at også energien er en bevegelseskonstant, og finn $\langle E \rangle_t$ (når begynnelsestilstanden er $\Psi(x, 0)$ som beskrevet ovenfor). Finn også $\langle x \rangle_t$ som funksjon av t .
- e.** Anta så at partikkelen ikke er fri, men beveger seg i potensialet $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Finn forventningsverdiene $\langle x \rangle_t$, $\langle p_x \rangle_t$ og $\langle E \rangle_t$ i dette tilfellet (med samme begynnelsestilstand $\Psi(x, 0)$ som ovenfor).

Oppgave 2

Et elektron med masse m_e beveger seg i Coulomb-potensialet

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -\frac{\hbar^2}{m_e a_0 r} \quad \left(a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \right).$$

Den tidsuavhengige Schrödingerligningen for dette systemet har løsninger på formen $y_l(\theta, \phi)u_l(r)/r$, der vinkelfunksjonen $y_l(\theta, \phi)$ er en egentilstand til dreieimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{L}}^2$ med egenverdi $\hbar^2 l(l+1)$, og $u_l(r)$ er en løsning av radialligningen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}^l(r) \right] u_l(r) = E u_l(r), \quad [u_l(r=0) = 0],$$

med det effektive potensialet

$$V_{eff}^l(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r).$$

a. Vis ved innsetting at funksjonene

$$\begin{aligned} u_0(r) &= C_0 r (1 - r/2a_0) e^{-r/2a_0} \\ \text{og } u_1(r) &= C_1 r^2 e^{-r/2a_0} \end{aligned}$$

oppfyller radialligningen ovenfor for henholdsvis $l = 0$ og $l = 1$, med samme energieigenverdi E for begge løsningene. [Hint: Kontrollér først at

$$\frac{d^2 u_0}{dr^2} = C_0 e^{-r/2a_0} \left(-\frac{r^2}{8a_0^3} + \frac{5r}{4a_0^2} - \frac{2}{a_0} \right) \quad \text{og} \quad \frac{d^2 u_1}{dr^2} = C_1 e^{-r/2a_0} \left(\frac{r^2}{4a_0^2} - \frac{2r}{a_0} + 2 \right).]$$

b. Som vinkelfunksjoner kan vi bruke $y_0(\theta, \phi) = Y_{00} = \sqrt{1/4\pi}$ for $l = 0$, og tre ortogonale funksjoner $y_1(\theta, \phi)$ for $l = 1$, f.eks Y_{10} , Y_{11} og $Y_{1,-1}$ (se vedlagte formelark), eller alternativt

$$Y_{p_z} \equiv Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \hat{\mathbf{e}}_z \cdot \hat{\mathbf{r}}, \quad Y_{p_x} \equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, \quad Y_{p_y} \equiv \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}.$$

Hvorfor er Y_{00} , Y_{10} , Y_{11} og $Y_{1,-1}$ innbyrdes ortogonale? Y_{p_x} er en lineærkombinasjon av Y_{11} og $Y_{1,-1}$. Finn denne lineærkombinasjonen. Vis eksplisitt at Y_{p_x} og Y_{p_z} er ortogonale, ved å integrere over vinklene θ og ϕ .

c. For det aktuelle energinivået har vi nå fire ortogonale orbitaler, én s -tilstand og tre p -tilstander:

$$\psi_s = \frac{u_0(r)}{r} Y_{00}, \quad \psi_{p_x} = \frac{u_1(r)}{r} Y_{p_x}, \quad \psi_{p_y} = \frac{u_1(r)}{r} Y_{p_y}, \quad \psi_{p_z} = \frac{u_1(r)}{r} Y_{p_z}.$$

Orbitalen ψ_{p_z} er *rotasjonssymmetrisk* omkring en bestemt akse og *antisymmetrisk* med hensyn på et plan. Hvilken akse og hvilket plan er dette?

La $\hat{\mathbf{n}} = n_x \hat{\mathbf{e}}_x + n_y \hat{\mathbf{e}}_y$ være en enhetsvektor, og betrakt lineærkombinasjonen

$$n_x \psi_{p_x} + n_y \psi_{p_y}.$$

Forklar hvorfor også dette er en p -orbital (med $l = 1$) og påvis at den har samme *form* som de tre p -orbitalene ovenfor. Hvilken akse er denne orbitalen rotasjonssymmetrisk med hensyn på? [Hint: $n_x x + n_y y = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}$.]

d. Anta at normeringskonstantene C_0 og C_1 er valgt slik at ψ_s , ψ_{p_x} , ψ_{p_y} og ψ_{p_z} er normerte (slik at de danner et ortonormert sett). Med passende valg av fortegn blir da

$$\langle \psi_s, x \psi_{p_x} \rangle = \int \psi_s^* x \psi_{p_x} d^3r = 3a_0.$$

Betrakt orbitalen

$$\psi_1 \equiv c_1 \psi_s - \sqrt{1 - c_1^2} \psi_{p_x} \quad (0 < c_1 < 1).$$

Forklar uten regning (ut fra symmetriegenskapene til ψ_s og ψ_{p_x}) hvorfor forventningsverdiene $\langle y \rangle_{\psi_1}$ og $\langle z \rangle_{\psi_1}$ må være lik null. Vis at $\langle x \rangle_{\psi_1} = -6a_0 c_1 \sqrt{1 - c_1^2}$.

e. Ut fra resultatene i pkt. **d** kan vi si at den asymmetriske orbitalen ψ_1 “peker” langs den negative x -aksen. I hvilken retning “peker” orbitalen $c_1 \psi_s + \sqrt{1 - c_1^2} \psi_{p_x}$? I hvilken retning “peker” orbitalen $c_1 \psi_s + \sqrt{1 - c_1^2} \psi_{p_y}$?

Betrakt så orbitalene

$$\begin{aligned} \psi_2 &= c_2 \psi_s + \sqrt{1 - c_2^2} (\psi_{p_x} \cos \frac{1}{2} \alpha + \psi_{p_y} \sin \frac{1}{2} \alpha) \\ \text{og } \psi_3 &= c_2 \psi_s + \sqrt{1 - c_2^2} (\psi_{p_x} \cos \frac{1}{2} \alpha - \psi_{p_y} \sin \frac{1}{2} \alpha), \end{aligned}$$

der $0 < c_2 < 1$ og $\frac{1}{2}\pi < \alpha < \pi$. I hvilke retninger “peker” disse to orbitalene?

f. Vis at tilstandene ψ_1 , ψ_2 og ψ_3 er normerte (slik ψ_s , ψ_{p_x} , ψ_{p_y} og ψ_{p_z} er). De tre orbitalene ψ_1 , ψ_2 og ψ_3 er åpenbart ortogonale til ψ_{p_z} . De kan også gjøres ortogonale innbyrdes ved passende valg av c_1 og c_2 . Vis at ψ_2 og ψ_3 blir ortogonale dersom vi velger

$$c_2^2 = \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha - 1}.$$

Oppgave 3.

- a) Gitt følgende forbindelse: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

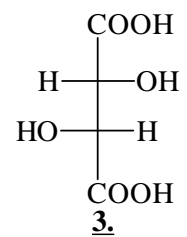
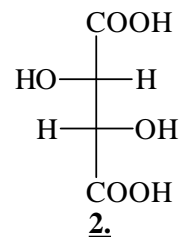
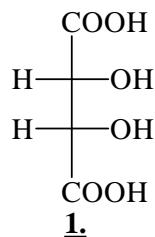
Forklar trippelbindingen ved betraktning av hybridisering av karbonatomene og atom- og molekylorbitaler.

- b) Det er vist at amidgruppen $-\text{CONH}-$ er plan. Forklar dette ut fra kjemisk bindingsteori og ved hjelp av en passende tegning.

- c) Sett opp IUPAC-navn for:



- d) Gitt følgende Fischerprosjeksjoner:



- i) Angi hvilke av de gitte konfigurasjonene som er enantiomere og diastereomere. Begrunn.
- ii) Hva dannes ved fullstendig oksidasjon av 1.
- iii) Angi kiraliteten for 1. i R/S-systemet og vis hvordan du resonnerer.

Formler og uttrykk

Vedlegg 1 av 2

Noe av dette kan du få bruk for.

Tidsutvikling av forventningsverdier

$$\frac{d}{dt}\langle F \rangle = \frac{i}{\hbar}\langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle + \langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{F} \rangle.$$

Ehrenfests teorem

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{m}\langle \mathbf{p} \rangle; \quad \frac{d}{dt}\langle \mathbf{p} \rangle = \langle -\nabla V(\mathbf{r}) \rangle.$$

Gauss-integraler

$$I_0(\alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha},$$

$$I_2(\alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} I_0(\alpha) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \alpha^{-3/2}.$$

Sfæriske harmoniske

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\mathbf{L}}^2 \\ \hat{L}_z \end{array} \right\} Y_{lm} = \left\{ \begin{array}{l} \hbar^2 l(l+1) \\ \hbar m \end{array} \right\} Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l;$$

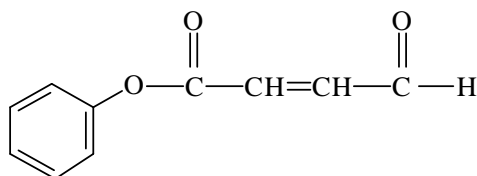
$$\int Y_{l'm'}^* Y_{lm} d\Omega = \delta_{l'l} \delta_{m'm};$$

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}.$$

NOMENKLATUR AV POLYFUNKSJONELLE ORGANISKE FORBINDELSER.

Navnsetting av enkle hydrokarboner og monofunksjonelle grupper har få vanskeligheter fordi basisreglene for deres navnsetting er logiske og lett å forstå. Problemer dukker ofte opp i forbindelse med navnsetting av polyfunksjonelle forbindelser.

Skal forbindelsen under betraktes som en ester ?, et alken eller et aldehyd ? Den er selvfølgelig alle tre, men forbindelsen har bare et navn som er korrekt: Fenyl 4-oxo-but-2-enoat.



Regler for navnsetting av organiske forbindelser:

Ethvert navn til en polyfunksjonell organisk forbindelse består av fire deler:

1.Endelse, som viser viktigste funksjonelle gruppe.

2.Hovedskjelett, som viser størrelsen på hovedkjeden eller ringen.

3.Forstavelser, som viser plassering av substituentene på hovedkjeden eller ringen.

4.Numerering, som indikerer substituentenes plassering på hovedkjeden eller ringen.

1. Endelse - funksjonell gruppe prioritet.

Et polyfunksjonelt organisk molekyl kan inneholde mange forskjellige funksjonelle grupper. Men i navnsetting velges kun **en endelse**. Det eneste **unntaket** fra denne regelen er ved navnsetting av forbindelser med **dobbel- eller trippelbindinger**.

Hvordan velges riktig endelse ?

De funksjonelle gruppene er delt i to klasser hovedgrupper og underordnede grupper (jfr. tabellen bak). Hovedgruppene settes enten som forstavelse eller endelse, mens underordnede grupper settes bare som forstavelse. Innen hovedgruppene er det fastsatt et prioriteringsmønster, der den viktigste funksjonelle gruppe settes som endelse.

2. Hovedskjelettet.

Den lengste sammenhengende karbonkjede som har flest funksjonelle grupper settes som hovedskjelett

3. Forstavelse.

Det siste trinnet vil nå være å identifisere og numerere alle substituentene i kjeden eller ringen. Substituentene inkluderer alle alkylgruppene og alle funksjonelle grupper unntatt den funksjonelle gruppen som er gitt i endelsen.

4. Numerering.

Etter at endelsen og hovedskjelettet er funnet, vil neste trinn være å identifisere og numerere alle substituentene. Ved numerering tas først hensyn til den viktigste funksjonelle gruppe, dernest til den nest viktigste osv. (jfr. tabell bak)

Funksjonelle grupper satt opp etter avtagende prioritet.

	Hovedgruppe	Funksjonell gruppe	Forstavelse	Endelse	
a v t a g e n d e P r i o r i t e t ↓	1	Karboksytsyre	$-\text{COOH}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	karboksy- -syre	
	2	Syreanhydrid	$-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$		-syreanhydrid
	3	Ester	$-\text{COOR}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$		-oat eller -at
	4	Syrehalider	$-\text{COX}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	halokarbonyl-	-oylhalid
	5	Amid	$-\text{CONH}_2$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	amido-	-amid
	6	Nitril	$-\text{CN}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$	cyano-	-nitril
	7	Aldehyd	$-\text{COH}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	okso-	-al
	8	Keton	$-\text{CO}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	okso-	-on
	9	Alkohol	$-\text{OH}$	hydroksy-	-ol
	10	Thiol	$-\text{SH}$	merkaptto-	-thiol
	11	Amin	$-\text{NH}_2$	amino-	-amin
	12	Imin	$\text{>C}=\text{N}-$	imino-	-imin
	13	Alken	$-\text{C}=\text{C}-$		-en
	14	Alkyn	$-\text{C}\equiv\text{C}-$		-yn
	15	Alkan			-an
Underordnede grupper (har ingen prioritert rekkefølge)					
	Eter	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	alkoksy-		
	Halid	-F, -Cl, -Br, -I	halo-		
	Nitro	$-\text{NO}_2$	nitro-		