

מועד ב' סמסטר ב' תש"ע

אוניברסיטת תל אביב
הפקולטה למדעים מדויקים
ע"ש ריימונד וברלי סקלרלתלמידי שנה ב', ביה"ס ל כימיה
מרצים: ד"ר עודד הוד, פרופ' ערן רבני

משך הבחינה 3 שעות.

מותר להכניס מחברות, רשימות ומחשבוניס.
יש לענות **בפרוט** על כל השאלות (סך הנקודות 120).
יש להסביר ולנמק את התשובות.1) אלקטרון נמצא בפוטנציאל הרמוני חד מימדי $V = \frac{1}{2}\omega^2 x^2$. מפעילים על האלקטרון הפרעהמהצורה $W = W_0 \exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right\}$. ענו על השאלות הבאות:

א) השתמשו בתורת ההפרעות מסדר ראשון לקביעת אנרגיית מצב היסוד של האוסילטור המופרע. (10 נק')

ב) השתמשו בעקרון הוריאציה עבור פונקציית מצב היסוד של האוסילטור ההרמוני לקביעת אנרגיית מצב היסוד של האוסילטור המופרע. (8 נק')

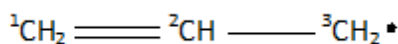
ג) השתמשו ברוחב הגאוסיאן כפרמטר וריאציה לקביעת אנרגיית מצב היסוד של האוסילטור המופרע. רמז: יש לחשב גם את הערך של האנרגיה של האוסילטור ההרמוני כפונקציה של רוחב הגאוסיאן. (8 נק')

ד) איזה אנרגיה היא הנמוכה ביותר? הסבירו והוכיחו מדוע. (4 נק')

$$\text{נתון: } \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp\{-\alpha x^2\} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}}, \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\{-\alpha x^2\} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

2) באטום דמויי מימן שינו את המטען הגרעיני החיובי מ- Ze ל- $(Z+1)e$. ענו על השאלות הבאות:

א) מהי פונקציית הגל במצב היסוד והאנרגיה במצב היסוד של אטום דמויי מימן? (5 נק')

ב) מהו השינוי באנרגיה של האלקטרון ברמה n עבור השינוי במטען הגרעיני הנ"ל? (5 נק')ג) חשבו את השינוי באנרגיה של האלקטרון ברמת היסוד עבור שינוי של המטען הגרעיני החיובי מ- Ze ל- $(Z+1)e$ תוך שימוש בתורת ההפרעות מסדר ראשון. (15 נק')ד) הסבירו מדוע התוצאות מסעיף ב ו-ג שונות וכיצד ניתן לקבל בתורת הפרעות את התלות הנכונה ב- Z ? (5 נק')

3) נתונה המולקולה אליל רדיקל.

א) מצאו את רמות האנרגיה המולקולאריות בקירוב היקל וציירו את תרשים הרמות עבור המולקולה בקירוב זה. מהי הקונפיגורציה הספינית של המולקולה במצב הייסוד? (10 נק')

ב) במונחי הפרמטרים של מודל Huckel (אינטגרלי הרזוננס) מצאו מהי אנרגיית מצב הייסוד של הרדיקל, מהי אנרגיית הייצוב ומהי אנרגיית הדה-לוקאליזציה. (7 נק')

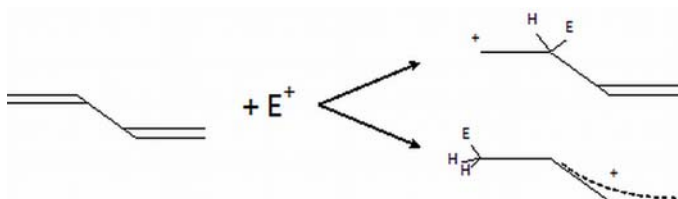
ג) חיזרו על החישוב שביצעתם בסעיף ב' עבור הקטיון והאניון. מה ההבדל בין אנרגיית הדה-לוקאליזציה של שלושת הצורונים (אניון, קטיון ורדיקל)? הסבירו. (6 נק')

ד) התקפה אלקטרופילית של צורון E^+ על מולקולת בוטאדיאן יכולה להתבצע באחת משתי

עמדות: עמדת קצה או עמדה

מרכזית. בכל מסלול התקפה נוצר

צורון ביניים (transition state) אחר (ראו

איור). בהנחה ששלד ה- σ לא מושפע

מההתקפה האלקטרוסטטית קיבעו את אנרגיית השפעול של התגובה לכל אחד מצורוני הביניים. איזו עמדה עדיפה להתקפה האלקטרוסטטית? הניחו כי לצורון E אין אלקטרוני π . (7 נק')

רמז לסעיף ד': ניתן להשתמש בתוצאות סעיף ג' ובאלו שנתקבלו בכיתה עבור בוטאדיאן ועבור אתן.

(4) משטח הפוטנציאל במצב היסוד של המולקולה הדו-אטומית ההומונוקלארית A_2 ניתן בקירוב ע"י פוטנציאל לנארד-גיונס $V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$, כאשר r הינו המרחק הבין-גרעיני.

(א) חשבו את ביטוי הכוח הקלאסי הפועל על הגרעינים A במולקולה במרחק בין גרעיני r . (7 נק')
 (ב) חשבו את אורך הקשר של המולקולה? מהו הכוח הפועל על הגרעינים במרחק זה? מהי אנרגיית הקשר של המולקולה? לאור תשובותיכם הסבירו את משמעות הפרמטרים σ ו- ϵ . (7 נק')

(ג) השתמשו בפיתוח טיילור סביב מרחק שיווי המשקל בכדי לקרב את הפוטנציאל לביטוי הרמוני: $V(r) \approx V_0 + \frac{1}{2}k(r-r_0)^2$. בטאו את V_0 ואת k כפונקציה של הפרמטרים σ ו- ϵ . (9 נק')

(ד) בטמפרטורת האפס המוחלט מה תהיה האנרגיה הויברציונית של המולקולה? מה תהיה אנרגיית הפוטון המינימאלית הדרושה בכדי לבצע עירור ויברציוני של המולקולה? בטאו תשובתכם באמצעות σ , ϵ ו- μ המסה המצומצמת. (7 נק')

מהצמדה 1

$$\begin{aligned}
 m_e &= 9.1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg} & e &= 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} & \hbar &= 1.0546 \cdot 10^{-34} \text{ J sec} \\
 4\pi\epsilon_0 &= 1.1127 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} & N &= 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} & m_a &= 1.6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\
 c &= 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m sec}^{-1} & k_B &= 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} = 0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}
 \end{aligned}$$