ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ
ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ
31/1/94

---

1. (2,0)

Περιγράψατε με μοριακά τροχιακά την θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση του HeH^+. Ποιά περιμένετε να είναι η κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας μεταξύ των δύο πυρήνων;

Σχεδιάσατε προσεγγιστικά τις δυναμικές καμπύλες που περιγράφουν τις εξής δύο διαδικασίες:

(i) $HeH^+ \rightarrow He + H^+$

(ii) $HeH^+ \rightarrow He^+ + H$.

Δίδονται τα δυναμικά ιονισμού των ουδετέρων ατόμων, He (24,6 eV), H (13,6 eV).

---

2. (1,0)

(i) Περιγράψατε με ορίζουσες Slater τη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση του He_2^+ και την κατάσταση που προέρχεται από τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το πλήρως κατειλημμένο μοριακό τροχιακό στο ημικατειλημμένο μοριακό τροχιακό.

(1,5)

(ii) Σχεδιάσατε προσεγγιστικά τις μοριακές δυναμικές καμπύλες για τις δύο παραπάνω καταστάσεις.

---

3. (1,5)

Σε ποιά απόσταση των ατόμων Li , F μπορείτε να έχετε μια καθαρά ιοντική ένωση, Li^+F^- . Δίδονται

Δυναμικό ιονισμού Li : 5,39 eV

Ηλεκτρονική συγγένεια F : 3,50 eV

Οι υπολογισμοί να γίνουν στο ατομικό σύστημα μονάδων : 1 eV = 0,03675 Hartree.

---

4. (1,5)

Έχει παρατηρηθεί ότι η συχνότητα των γραμμικών συζυγών ενώσεων του άνθρακα ελαττώνεται από το υπεριώδες στο υπέρυθρο με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας. Δώστε μια εξήγηση του φαινομένου αυτού χρησιμοποιώντας το μοντέλο κίνησης ενός ηλεκτρονίου σε μονοδιάστατο κουτί.

Ποιά θα είναι η μετατόπιση των συχνοτήτων εάν υποθέσουμε ότι μπορούμε να αντικαταστήσουμε τον άνθρακα με πυρίτιο.

---

5. (1,5)

Δίδονται τα μοριακά τροχιακά π του βουταδιενίου όπως έχουν υπολογισθεί από τη θεωρία Hückel:

$$\psi_1 = 0,37\phi_a + 0,60\phi_b + 0,60\phi_c + 0,37\phi_d$$
$$\psi_2 = 0,60\phi_a + 0,37\phi_b - 0,37\phi_c - 0,60\phi_d$$
$$\psi_3 = 0,60\phi_a - 0,37\phi_b - 0,37\phi_c + 0,60\phi_d$$
$$\psi_4 = 0,37\phi_a - 0,60\phi_b + 0,60\phi_c - 0,37\phi_d$$

(i) Να υπολογισθούν οι τάξεις δεσμών.

(ii) Να δειχθεί ότι στη χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση ο κεντρικός δεσμός γίνεται μικρότερος από τους ακραίους.

(iii) Να δειχθεί ότι στο ανιόν του βουταδιενίου οι τάξεις δεσμών είναι περίπου ίσες.

---

6. (1,0)

Να υπολογισθούν τα μοριακά τροχιακά π και οι αντίστοιχες ενέργειές τους για την φορμαλδεΰδη στην προσέγγιση Hückel. Δίδονται τα ολοκληρώματα Coulomb και συντονισμού του οξυγόνου συναρτήσει αυτών του ατόμου του άνθρακα:

$$\alpha_O = \alpha_C + 2\beta_{CC}$$
$$\beta_{CO} = \sqrt{2}\beta_{CC}$$