

Nom: \_\_\_\_\_ Numéro d'étudiant: \_\_\_\_\_

**Examen Final – CHM2730 – 16 avril 2012**

Prof. David Bryce – Université d'Ottawa

**Durée de l'examen:** 3 heures

- **Instructions:** Assurez-vous d'avoir 17 pages. Si vous écrivez au crayon, aucune section de l'examen ne pourra être recorrectée. Si vous avez besoin de plus de place, vous pouvez écrire au verso des feuilles mais veuillez l'indiquer clairement. **Montrez le détail de tous les calculs pour obtenir tous les points!!**
- **Feuille de formules:** Cet examen est à **livre fermé**. Vous n'avez pas le droit d'apporter vos propres feuilles de formules, notes, livres etc.
- **Calculatrices:** seules les calculatrices non programmables autorisées par la faculté sont autorisées.

question	points	barème
No. 1		/ 23
No. 2		/ 10
No. 3		/ 4
No. 4		/ 6
No. 5		/ 5
No. 6		/ 3
No. 7		/ 4
No. 8		/ 7
No. 9		/ 4
No. 10		/ 3
No. 11		/ 3
No. 12		/ 3
No. 13		/ 5
No. 14		/ 4
No. 15		/ 4
No. 16		/ 2
Total		/ 90

**Bonne chance pour cet examen, et pour la suite! Ce fut un plaisir d'être votre enseignant.**

### FORMULES et CONSTANTES FONDAMENTALES

$$\begin{array}{lll}
 c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} & N_A = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} & 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K} \\
 k = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} & u = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg} & \hbar = h / 2\pi \\
 R = 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} & 1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} & \beta = 1/kT \\
 h = 6,62608 \times 10^{-34} \text{ J s} & 1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2} & \\
 \text{masse de l'électron} = 9,10938 \times 10^{-31} \text{ kg} & & 
 \end{array}$$

$$\ln x! \approx x \ln x - x \quad W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots} \quad q = \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad \left( \frac{\partial \ln x}{\partial x} \right) = \frac{1}{x}$$

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad S = k \ln W \quad S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q \quad \int \frac{1}{x} dx = \ln x + \text{constant}$$

$$PV = nRT \quad v_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad \bar{c}_{rel} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}$$

$$q = q^T q^R q^V q^E = \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right) \left( \frac{kT}{\sigma h c B} \right) \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta h c \tilde{\nu}}} \right) (g^E) \quad \int \psi_n^* \psi_n d\tau = 0$$

$$\text{oscillateur harmonique: } E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \quad v = 0, 1, 2, \dots; \Delta v = \forall 1$$

$$\text{oscillateur harmonique: } G(v) = \left( v + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \quad v = 0, 1, 2, \dots; \Delta v = \forall 1$$

$$\int \psi_n^* \psi_n d\tau = 1 \quad \langle n | n' \rangle = \delta_{nn'} \quad \text{molécule diatomique: } \mu = m_{eff} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad H\psi = E\psi \quad p = \hbar / \lambda \quad \langle \Omega \rangle = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau \quad \omega = 2\pi\nu$$

$$dx dy dz = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad \hat{x} = x \times \quad P \propto |\psi|^2 d\tau$$

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp(-Mv^2 / 2RT) \quad E_J = hcBJ(J+1)$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \psi = \sum_k c_k \psi_k \quad e^x = 1 + x + \frac{1}{2!} x^2 + \frac{1}{3!} x^3 + \frac{1}{4!} x^4 + \dots$$

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots \quad \langle \Omega \rangle = |c_1|^2 \omega_1 + |c_2|^2 \omega_2 \quad A = \left( \frac{8\pi h v^3}{c^3} \right) B$$

$$\lambda v = c \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad \varepsilon_j = hc \bar{\nu}_j \quad E = hv \quad PV = nRT \quad N = nN_A \quad Nk = nR$$

$$W^* = N^*(A + B^* \rho) \quad W_{net} = NB\rho - N^*B^*\rho = (N - N^*)B\rho$$

$$F(J, K) = BJ(J+1) \text{ avec } J = 0, 1, 2, \dots \quad \tilde{\nu}_o(J) = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 2B + 4BJ$$

$$\int \sin^2(ax) dx = \frac{1}{2} x - \frac{1}{4a} \sin(2ax) + \text{constant} \quad \tilde{\nu}_Q(J) = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu}_s(J) = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 6B - 4BJ$$

$$\left[ \hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2 \right] = \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1 \quad q^R \approx \frac{kT}{hcB}$$

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots \quad \langle \Omega \rangle = |c_1|^2 \omega_1 + |c_2|^2 \omega_2 \quad I = \sum_i m_i r_i^2$$

une particule dans une boîte 3D :

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L_3}\right)$$

avec  $0 \leq x \leq L_1$ ,  $0 \leq y \leq L_2$ ,  $0 \leq z \leq L_3$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$$

$$F(J, K) = BJ(J+1) \text{ avec } J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\tilde{v}_P(J) = S(v+1, J-1) - S(v, J) = \tilde{v} - 2BJ$$

$$\tilde{v}_Q(J) = S(v+1, J) - S(v, J) = \tilde{v}$$

$$\tilde{v}_R(J) = S(v+1, J+1) - S(v, J) = \tilde{v} + 2B(J+1)$$

$$\tilde{v}_O(J) = \tilde{v}_i - \tilde{v} - 2B + 4BJ$$

$$\tilde{v}_Q(J) = \tilde{v}_i - \tilde{v}$$

$$\tilde{v}_S(J) = \tilde{v}_i - \tilde{v} - 6B - 4BJ$$

pour des molécules indépendantes discernables,  $Q = q^N$   
 pour des molécules indépendantes indiscernables,  $Q = q^N / N!$

$$E(J, M_J) = hcBJ(J+1) + a(J, M_J) \mu^2 \mathcal{E}^2$$

$$a(J, M_J) = \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{2hcBJ(J+1)(2J-1)(2J+3)} \quad \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

$$\left| \mu_{J+1, J} \right|^2 = \left( \frac{J+1}{2J+1} \right) \mu_0^2 \quad G - G(0) = -kT \ln Q + kTV \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \mathcal{V}} \right)_T$$

$$\langle \varepsilon^M \rangle = -\frac{1}{q^M} \left( \frac{\partial q^M}{\partial \beta} \right)_V \quad M = T, R, V, E \quad c = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$c^* = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

**No. 1. ( 23 POINTS au total )** REPONSES COURTES: Vous devez répondre à cette question au complet.

(a) ( 1 point ) Selon la distribution des vitesses de Maxwell pour les molécules dans un gaz, est ce que ce sont les molécules d'azote ou les molécules d'hydrogène qui auront une distribution de probabilité plus large (à une température donnée)?

(b) ( 1 point ) Est-ce que le  $^1\text{H}$  est un boson ou un fermion ?

(c) ( 2 points ) Quelle est la longueur d'onde d'un baseball qui pèse 145 g quand c'est lancé avec une vitesse de 140 km par heure ?

(d) ( 1 point ) Combien de nœuds y a t'il dans la fonction d'onde correspondant au 2<sup>ème</sup> état excité d'une particule dans une boîte 1D?

(e) ( 1 point ) Qu'est ce que la "règle de sélection générale" en spectroscopie Raman rotationnel?

(f) ( 2 points ) Évaluez la fonction de partition rotationnelle pour  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  à  $225^\circ\text{C}$ , étant donné que  $B = 1,9313 \text{ cm}^{-1}$ .

(g) ( 2 points ) En spectroscopie RMN, qu'est ce qui constitue un système de spin "AB"?

(h) ( 2 points ) Qu'est ce que l'effet Stark? Expliquer.

(i) ( 1 point ) Dans quelle partie du spectre électromagnétique les transitions RMN apparaissent-elles?

(j) ( 3 points ) Nommez les trois contributions aux transitions entre des états d'énergies différents identifiées par Einstein.

(k) ( 2 points ) Pour deux fonctions d'onde ( $\psi_1$  et  $\psi_2$ ) qui correspondent à des valeurs propres différentes d'un opérateur, écrivez les trois intégrales qui décrivent le fait que ces deux fonctions d'onde sont *orthonormales*.

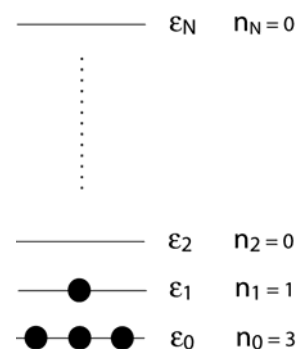
(l) ( 2 points ) Soulignez les molécules qui peuvent présenter un spectre d'absorption rotationnel pur; et encerclez les molécules qui peuvent présenter un spectre Raman rotationnel pur. Supposez que l'approximation du rotateur rigide est valable.

N<sub>2</sub>

HI

H<sub>2</sub>OCH<sub>4</sub>

(m) ( 1 point ) Quelle est la configuration du système suivant (montré à droite)?



(n) ( 2 points ) Trouvez la forme intégrée de cette loi de vitesse de premier ordre :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

(o) ( 0 points ) Détendez-vous.

**No. 2. ( 10 points au total )**

(a) ( 5 points ) En commençant avec la distribution de Boltzmann (ci-dessous), trouvez les populations relatives des états d'un système avec deux états, quand la température s'approche à l'infini. *Montrez votre travail.*

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

(b) ( 3 points ) Une molécule possède un état excité non-dégénéré à  $399,0 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de l'état fondamental non-dégénéré. À quelle température 9 % des molécules seront-elles dans l'état supérieur? Il y a seulement deux états.

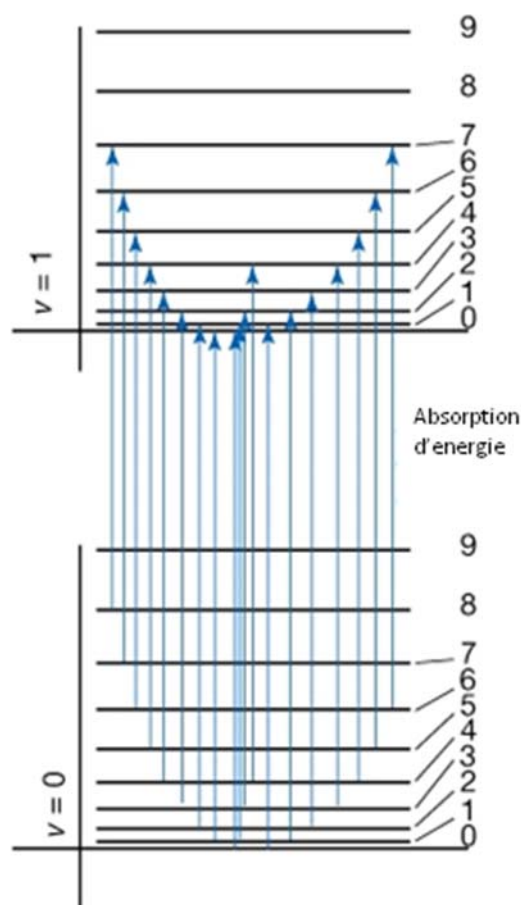
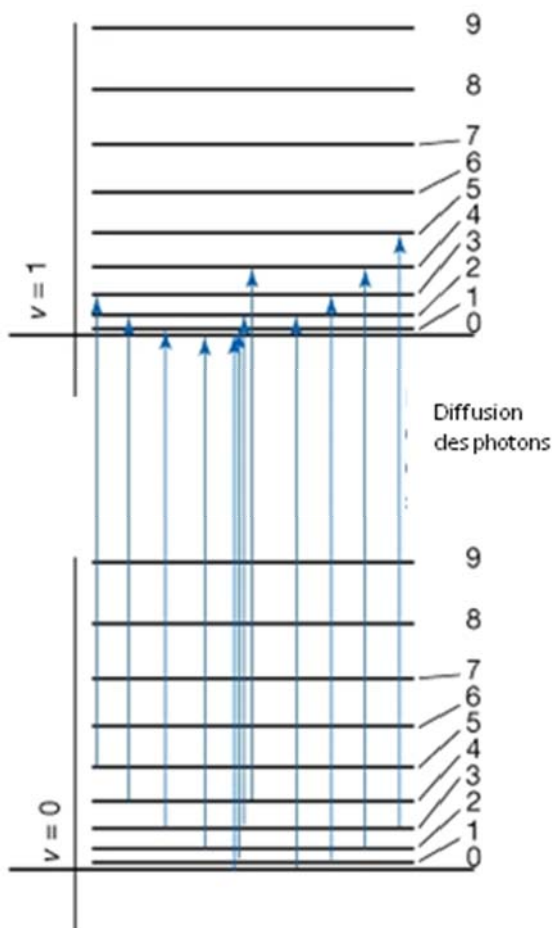
(c) ( 2 points ) Démontrez que la population de l'état fondamental est simplement  $N/q$ , ou  $N$  est le nombre total de molécules dans le système.

**No. 3. ( 4 points )** Les deux graphiques ci-dessous indiquent des niveaux d'énergie et des transitions pour une molécule hétéronucléaire diatomique, ex.: HCl. Les chiffres à droite sont les nombres quantiques rotationnels. Pour chaque graphique, indiquez clairement (a) quel type de spectroscopie est représenté ; (b) indiquez si les transitions représentées correspondent aux raies Stokes, anti-Stokes, les deux, ni l'un ni l'autre.

(a) Type de spectroscopie:



(b) Stokes, anti-Stokes, les deux, ni l'un ni l'autre, autre réponse:

**No. 4. ( 6 points au total )** Considérons une particule, sur un anneau 2D, décrite par la fonction d'onde (non normalisée),

$$\psi_{m_l}(\phi) = e^{im_l\phi}$$

(a) ( 4 points ) Trouvez la constante de normalisation de cette fonction d'onde. (Vous pouvez déduire les limites d'intégration en réfléchissant aux conditions physiques de ce problème.) Montrez le détail du calcul!

La constante de normalisation est:

(b) ( 2 points ) Est-ce que la fonction d'onde est une fonction propre de l'opérateur du moment angulaire rotationnel (donné ci-dessous)? Si oui, quelle est la valeur propre?

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi}$$

Est-ce une fonction propre?

Valeur propre (si elle existe) :

**No. 5. ( 5 points au total )**

Quelles sont les dégénérescences des quatre premiers niveaux d'énergie d'une particule dans un *cube* à trois dimensions? Montrez votre raisonnement pour obtenir tous les points.

dégénérescence de l'état de plus basse énergie :

dégénérescence du premier état excité:

dégénérescence du deuxième état excité:

dégénérescence du troisième état excité:


**No. 6. ( 3 points )** La vitesse moyenne d'un gaz idéal pur inconnu à une température inconnue est de  $212,0 \text{ cm s}^{-1}$ . Quelle est (i) la vitesse quadratique moyenne; (ii) la vitesse la plus probable?

vitesse quadratique moyenne:

vitesse la plus probable:

**No. 7. ( 4 points )** Utilisez la distribution de Maxwell des vitesses pour estimer la fraction de molécules de  $\text{CO}_2$  à  $27,75 \text{ }^\circ\text{C}$  qui a des vitesses comprises entre  $245,0$  et  $248,1 \text{ m s}^{-1}$ . Vous pouvez supposer que  $f(v)$  est constante sur cet intervalle. Masses molaires :  $12,00 \text{ g mol}^{-1}$  (carbone) ;  $15,99 \text{ g mol}^{-1}$  (oxygène).

**No. 8. ( 7 points au total )** On a trouvé des raies d'absorption rotationnelle de  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  gazeux aux nombres d'onde suivants : 16,93; 33,860; 50,79; 67,72; 84,65; 101,58; 118,51  $\text{cm}^{-1}$ . (Les masses atomiques :  $m(^1\text{H}) = 1,0078 u$  ;  $m(^{79}\text{Br}) = 78,9183 u$  ;  $m(^{81}\text{Br}) = 80,9163 u$ )

(a) ( 2 points ) Trouvez la valeur de la constante rotationnelle de  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ .

(b) ( 3 points ) Quelle est la longueur de liaison de  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ ?

(c) ( 2 points ) Trouvez la valeur de la constante rotationnelle de  $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ .

**No. 9. ( 4 points au total )** Deux noyaux  $^{13}\text{C}$  (spin  $\frac{1}{2}$ ) ont des déplacements chimiques de 3 ppm et 21 ppm et une constante de couplage  $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$  de 51 Hz. Le rapport gyromagnétique de  $^{13}\text{C}$  est  $6,72830 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

(a) ( 2 points ) Calculez la fréquence de Larmor de  $^{13}\text{C}$  quand  $B_0 = 4,7 \text{ T}$ .

(b) ( 2 points ) Ces noyaux forment-ils un système de spin AX ou AB si  $B_0 = 4,7 \text{ T}$ ?

**No. 10. ( 3 points )** Simplifiez l'expression suivante (pour la mécanisme Lindemann-Hinshelwood) dans la limite que  $k_a'[\text{A}] \ll k_b$ .

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_a k_b [\text{A}]^2}{k_b + k_a' [\text{A}]}$$

**No. 11. ( 3 points au total )** Choix multiple : encerclez **toutes** les réponses corrects pour chaque question. Il y aura peut-être seulement un choix correct ou plusieurs choix corrects.

(a) Quel(s) énoncé(s) sont corrects?

(i) Le principe de correspondance indique que la mécanique classique découle de la mécanique quantique dans la limite des petits nombres quantiques.

(ii) Une des conséquences de la catastrophe ultraviolette c'est que l'obscurité n'existerait pas.

(iii) Si une fonction d'onde est une fonction propre d'un opérateur  $\hat{\Omega}$  avec la valeur propre  $\omega$ , alors la valeur moyenne de  $\Omega$  est égale exactement à  $\omega$ .

(iv) L'interprétation de Born indique que les chats ne peuvent pas mourir.

(b) La raie anti-Stokes d'un spectre Raman vibrationnel est généralement très faible parce que :

(i) les populations des états vibrationnels excités sont faibles

(ii) les populations des états rotationnels excités sont faibles

(iii) les bosons sont échangés

(iv) les fermions sont échangés

**No. 12. ( 3 points au total )** La vitesse d'un électron est connue avec une précision de  $1,1 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ . Quelle est l'incertitude minimale sur la position de l'électron?

**No. 13.** ( 5 points ) Établir la loi des gaz parfaits ( $PV = nRT$ ) pour les molécules indépendantes indiscernables en commençant avec l'expression thermodynamique-statistique pour la pression :

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

**No. 14.** ( 4 points ) Calculez  $E_a$  pour une réaction dont la constante de vitesse à température ambiante est doublée par une augmentation de température de 10 K.

**No. 15.** ( 4 points ) Compléter le tableau pour ces deux types de spectroscopie d'absorption.

	<b>Rotationnel</b>	<b>Vibrationnel</b>
Nom pour le modèle idéal		
Nom pour la correction au modèle idéal		
Région du spectre électromagnétique (e.g., visible, ultraviolette, etc.)		
Nombres d'onde typiques (en unités de $\text{cm}^{-1}$ )		

**No. 16. ( 2 points )** Discuter (avec des formules) l'image ci-dessous en utilisant les concepts de la mécanique quantique, e.g., la superposition des fonctions d'onde, la probabilité, etc.

