

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

**Examen Final – CHM2730 – 26 avril 2011**

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 recorrigée. 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	temps suggéré
No. 1		/ 22	25 min
No. 2		/ 9	20 min
No. 3		/ 4	10 min
No. 4		/ 12	20 min
No. 5		/ 14	20 min
No. 6		/ 5	15 min
No. 7		/ 6	15 min
No. 8		/ 3	10 min
No. 9		/ 3	15 min
No. 10		/ 3	10 min
No. 11		/ 5	10 min
Total		/ 86	2 h 50 min

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

### FORMULES et CONSTANTES FONDAMENTALES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$a(J, M_J) = \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{2hcBJ(J+1)(2J-1)(2J+3)}$$

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

$$\langle \varepsilon^M \rangle = - \frac{1}{q^M} \left( \frac{\partial q^M}{\partial \beta} \right)_v \quad M = T, R, V, E$$

$$c = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad c^* = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

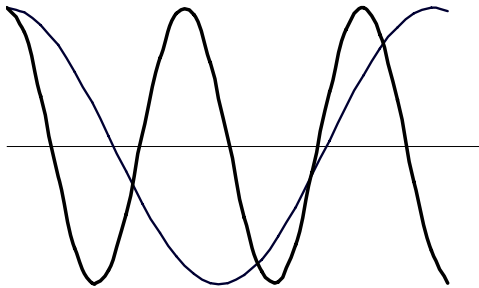
$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

**No. 1. ( 22 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)?

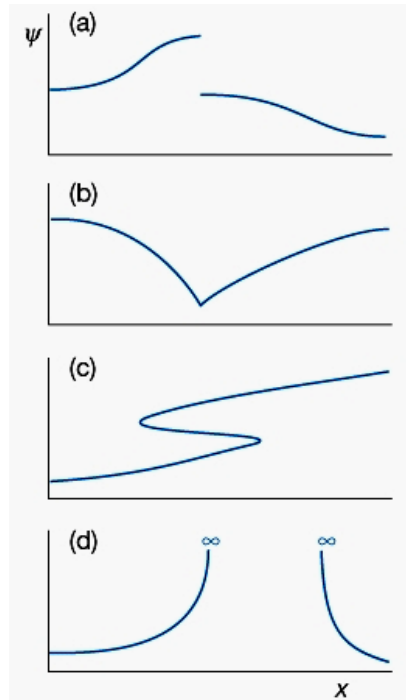
(b) ( 1 point ) Est-ce que le  $^1\text{H}$  est un boson ou un fermion ?

(c) ( 2 points ) En utilisant la relation de De Broglie, expliquez quelle onde dans le diagramme ci-dessous possède le moment associé (quantité de mouvement) le plus grand.



(d) ( 1 point ) Combien de nœuds y a t'il dans la fonction d'onde correspondant au 3<sup>ème</sup> état excité d'une particule dans une boîte 1D?

(e) ( 1 point ) Selon l'interprétation de Born, identifiez parmi les quatre fonctions d'onde suivantes celles qui sont des solutions acceptables de l'équation de Schrödinger et celles qui ne le sont pas.



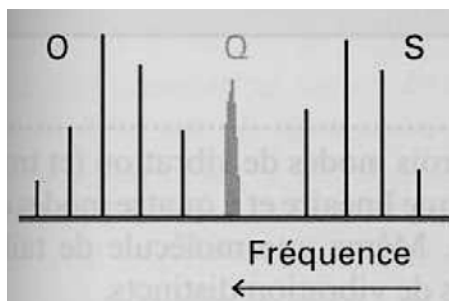
(f) ( 2 points ) Qu'est ce que le principe de correspondance (envisagé dans son application à la mécanique quantique)?

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

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

(i) ( 1 point ) Quelle est la règle de sélection grossière de la spectroscopie rotationnelle pur ?

(j) ( 1 point ) Quel type de spectre est ici présenté?



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

(l) ( 1 point ) Quel est le nom du « modèle idéal » qu'on utilise pour décrire les vibrations d'une molécule diatomique ?

(m) ( 2 points ) Dans l'approximation du rotateur rigide, parmi les molécules suivantes, lesquelles peuvent avoir un spectre Raman rotationnel?

(a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  (c)  $\text{SF}_6$  (d)  $\text{NO}_2$ .

(n) ( 3 points ) Une molécule possède un état excité non dégénéré à  $450 \text{ cm}^{-1}$  au dessus d'un état fondamental non dégénéré. A quelle température 20% des molécules seront-elles dans l'état d'énergie supérieure?

**No. 2. ( 9 points au total )** On a trouvé des raies d'absorption rotationnelle pur 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  $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ .

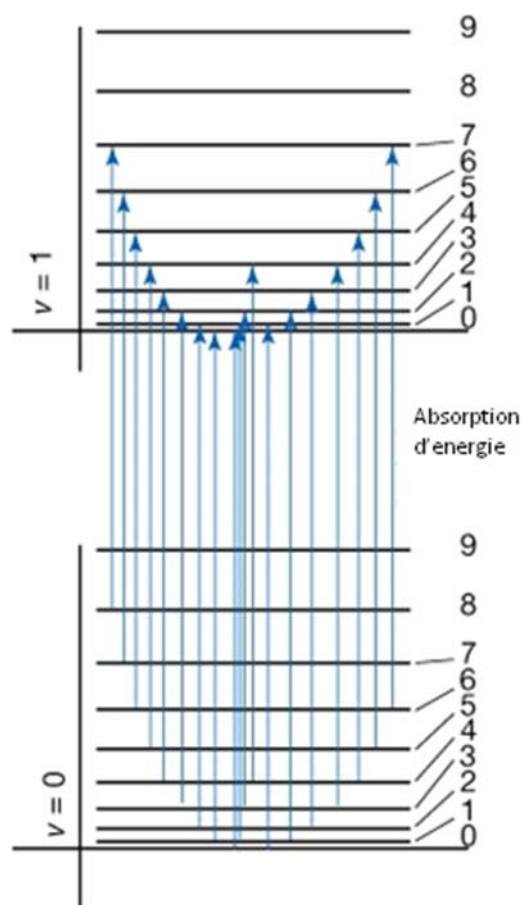
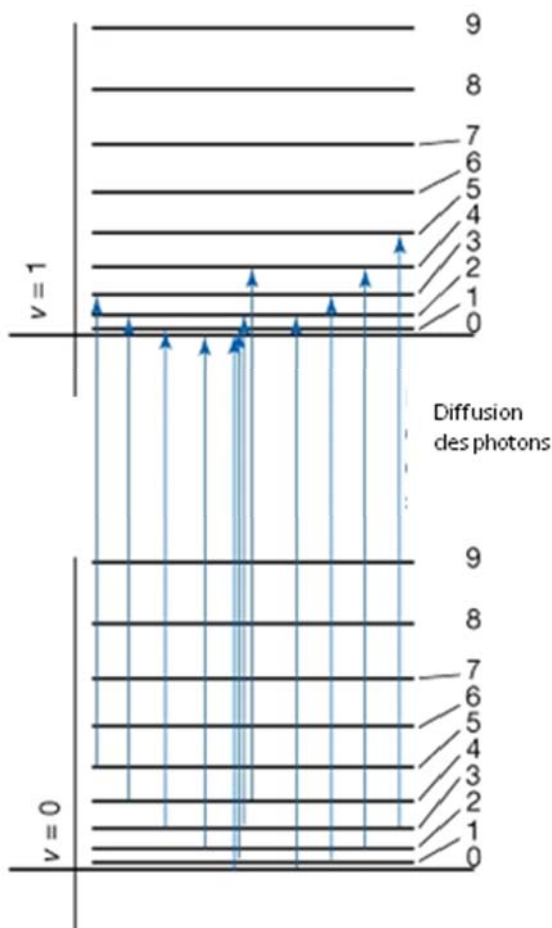
(d) ( 2 points ) Évaluez la fonction de partition rotationnelle de  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

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.

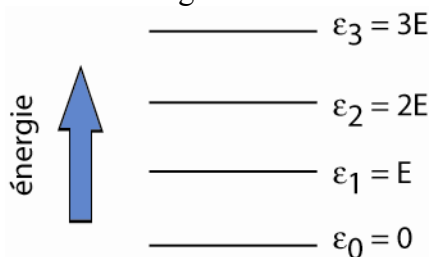
(a) Type de spectroscopie:



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

No. 4. ( 12 points au total ) Supposez que vous avez un système constitué de trois molécules. Voyez ci-dessous les quatre premiers niveaux d'énergie de ce système. L'énergie du niveau 1 est égale à une quantité arbitraire "E". L'énergie du niveau 2 est égale à "2E" et l'énergie du niveau 3 est égale à "3E".



(a) ( 2 points ) Nommez un système que nous avons discuté en classe et qui est similaire à celui-ci. Expliquez pourquoi.

(b) ( 4 points ) Supposons que l'énergie totale du système doit être de 5E. Combien de distributions discernables différentes des trois *molécules discernables* sur les quatre niveaux d'énergie sont-elles possibles? Dessinez toutes les distributions possibles.

Nombre de  
distributions  
discernables:

(c) ( 2 points ) Quel est le poids,  $W$ , de la configuration dominante?

(d) ( 4 points ) Supposons maintenant que  $E = 1,00 \times 10^{-21}$  J et que chacun des niveaux a une dégénération d'ordre quatre . Quelle est la valeur de la fonction de partition ( $q$ ) pour ce système à  $25^\circ\text{C}$ ?

Fonction de partition:

$q =$

**No. 5. ( 14 points au total )** Les solutions au problème d'une particule dans une boîte à une dimension sont, pour  $0 < x < L$ :

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad ; \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(n\pi x / L) \quad n = 1, 2, \dots$$

où  $L$  est la longueur de la boîte,  $h$  est la constante de Planck,  $n$  est le nombre quantique,  $m$  est la masse de la particule.

(a) ( 3 points ) Trouvez l'énergie du point zéro pour un électron dans une boîte de longueur 1,0 nm.

(b) ( 4 points ) Montrez si la fonction d'onde est normalisée (ou non).

(c) ( 3 points ) Trouvez l'énergie requise pour exciter un électron de son premier état excité vers son second état excité dans la même boîte 1D de longueur 1,0 nm.

(d) ( 4 points ) Quelle est la probabilité,  $P$ , de localiser un électron entre  $x = 0$  et  $x = 0,1$  nm dans son état d'énergie le plus bas dans une boîte de longueur 1,0 nm?

**No. 6. ( 5 points )** Pour une réaction générale de second ordre  $A + B \rightarrow P$ , on suppose que la loi de vitesse est donnée par  $d[A]/dt = -k[A][B]$ . **Trouvez la forme intégrée de cette loi de vitesse.** Il est utile de définir une quantité  $x$  pour aider à décrire l'avancement de la réaction, et qui donne le point de départ suivant:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

L'équation suivante sera utile:

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left( \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right)$$

**No. 7. ( 6 points au total )**

(a) ( 3 points ) Trouver le commutateur des opérateurs de position et de quantité de mouvement.

opérateur associé à la position :  $\hat{x} = x \times$

opérateur associé à la quantité de mouvement  $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$

(b) ( 3 points ) Supposons que nous avons la fonction d'onde  $\psi = 2A \cos(kx)$ .

Quel est le *quantité de mouvement* de la particule décrite? Expliquez.

No. 8. ( 3 points ) Calculer la vitesse la plus probable des molécules  $H_2$  quand la température est de  $30,1^\circ C$ . Masse molaire :  $1,0079 \text{ g mol}^{-1}$  (hydrogène)

No. 9. ( 3 points ) Les fonctions d'onde et les énergies pour une particule dans une boîte 3D sont données ci-dessous. Calculez la dégénérescence du premier état excité quand la boîte est un cube.

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L_3}\right)$$
$$E_{n_1, n_2, n_3} = \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) \frac{h^2}{8m}$$

No. 10. ( **3 points** ) Expliquez, en mots, chaque contribution à la constante de vitesse  $k_2$  pour une réaction biomoléculaire :

$$k_2 = P\sigma\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}N_Ae^{-E_a/RT}$$

No. 11. ( **5 points** ) Si on fait deux expériences RMN dans deux différents champs magnétique ( $B_0$ ), est-ce que les valeurs suivantes changent avec  $B_0$  ou est-ce qu'elles sont des constantes? Expliquez.

(i)  $\sigma$

(ii) l'énergie des états  $\alpha$  et  $\beta$

(iii) la fréquence de la raie spectrale

(iv) le déplacement chimique

(v) la valeur de la constante de couplage,  $J$