

Nom: *Corrigé*

Numéro d'étudiant:

CHM 2730 - Examen partiel No.2 - 17 mars 2011

Durée totale de l'examen: 1 heure et 15 minutes (11h30 à 12h45)



Instructions: Assurez-vous d'avoir **5** pages. Veuillez lire d'abord l'examen en entier avant de commencer à écrire. N'écrivez pas au crayon à papier (si vous le faites, aucune section de l'examen ne pourra être recorrectée). Faites attention à la valeur de chacune des questions et gérez votre temps en conséquence. Incluez les unités quand cela est approprié. Indiquez les réponses numériques avec le nombre de chiffres significatifs correct **Quand des cases pour les réponses sont présentes, vous devez écrire votre réponse finale dans cette case.** Si vous avez besoin de davantage de place, vous pouvez écrire au dos des feuilles, mais veuillez l'indiquer clairement. Montrez les détails pour obtenir tous les points.

Feuille de formules: Cet examen est à **livre fermé**. Vous n'êtes pas autorisés à apporter avec vous vos propres feuilles de formules, notes, livres etc. Plusieurs pages de formules vont maintenant être distribuées pour accompagner l'examen.

No. 1. (4 points) Ecrivez des descriptions / explications / réponses concises:

(a) Quelle est la règle de sélection grossière de la spectroscopie rotationnelle pur ?

la molécule doit être polaire

(b) Dans quelle partie du spectre électromagnétique les transitions vibrationnelles apparaissent-elles ?

l'infrarouge

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

*absorption stimulée
émission stimulée
émission spontanée*

(d) Donnez les trois noms pour les trois parties d'un spectre Raman-rotationnel d'une molécule diatomique, en ordre croissant de leur fréquences.

Stokes, Rayleigh, anti-Stokes

No. 2. (5 points) Si le nombre d'onde de la transition rotationnelle $J = 1 \leftarrow 0$ de $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ est $16,933 \text{ cm}^{-1}$, quels sont (a) le moment d'inertie (b) la longueur de liaison? Vous pouvez traiter la molécule comme un rotateur rigide.

$$\tilde{\nu} = 16,933 \text{ cm}^{-1}$$

$$2B J = 2B (1) = 16,933 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore B = 8,4665 \text{ cm}^{-1}$$

$$(a) \quad I = \frac{h}{4\pi c B} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{(8\pi^2)(2,9979 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}})(8,4665 \text{ cm}^{-1})}$$

$$I = 3,3063 \times 10^{-47} \text{ Kg m}^2$$

$$(b) \quad r = \sqrt{\frac{I}{m_{\text{eff}}}} = \sqrt{\frac{3,3063 \times 10^{-47} \text{ Kg m}^2}{\left(\frac{(1,0078 \text{ u})(80,9163 \text{ u})}{1,0078 \text{ u} + 80,9163 \text{ u}}\right) \left(1,66054 \times 10^{-27} \frac{\text{kg}}{\text{u}}\right)}}$$

$$r = 1,4143 \text{ \AA}$$

No. 3. (2 points) Choix multiple. Encerchez la meilleure réponse.

(a) « La dégénérescence est réduite à cause de l'application d'un champ magnétique externe. » Cette phrase décrit un aspect de:

(i) l'effet Stark

(ii) l'interaction Zeeman

(iii) l'écrantage magnétique

(iv) les réponses (i) et (ii)

(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. 4. (4 points au total) La constante rotationnelle, B , pour le monoxyde de carbone ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) vaut respectivement $1,9314 \text{ cm}^{-1}$ et $1,6166 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état fondamental et le premier état vibrationnel excité. De combien la distance internucléaire va-t-elle changer à cause de la transition de l'état fondamental à l'état excité? Exprimez ce changement en pourcentage de la longueur de liaison dans l'état fondamental.

$$B = \frac{h}{4\pi c I} \quad I = m_{\text{eff}} r^2$$

$$B = \frac{h}{4\pi c m_{\text{eff}} r^2}$$

$$\frac{B_1}{B_0} = \frac{1,6166 \text{ cm}^{-1}}{1,9314 \text{ cm}^{-1}} = \frac{(h/4\pi c m_{\text{eff}} r_1^2)}{(h/4\pi c m_{\text{eff}} r_0^2)} = \frac{r_0^2}{r_1^2}$$

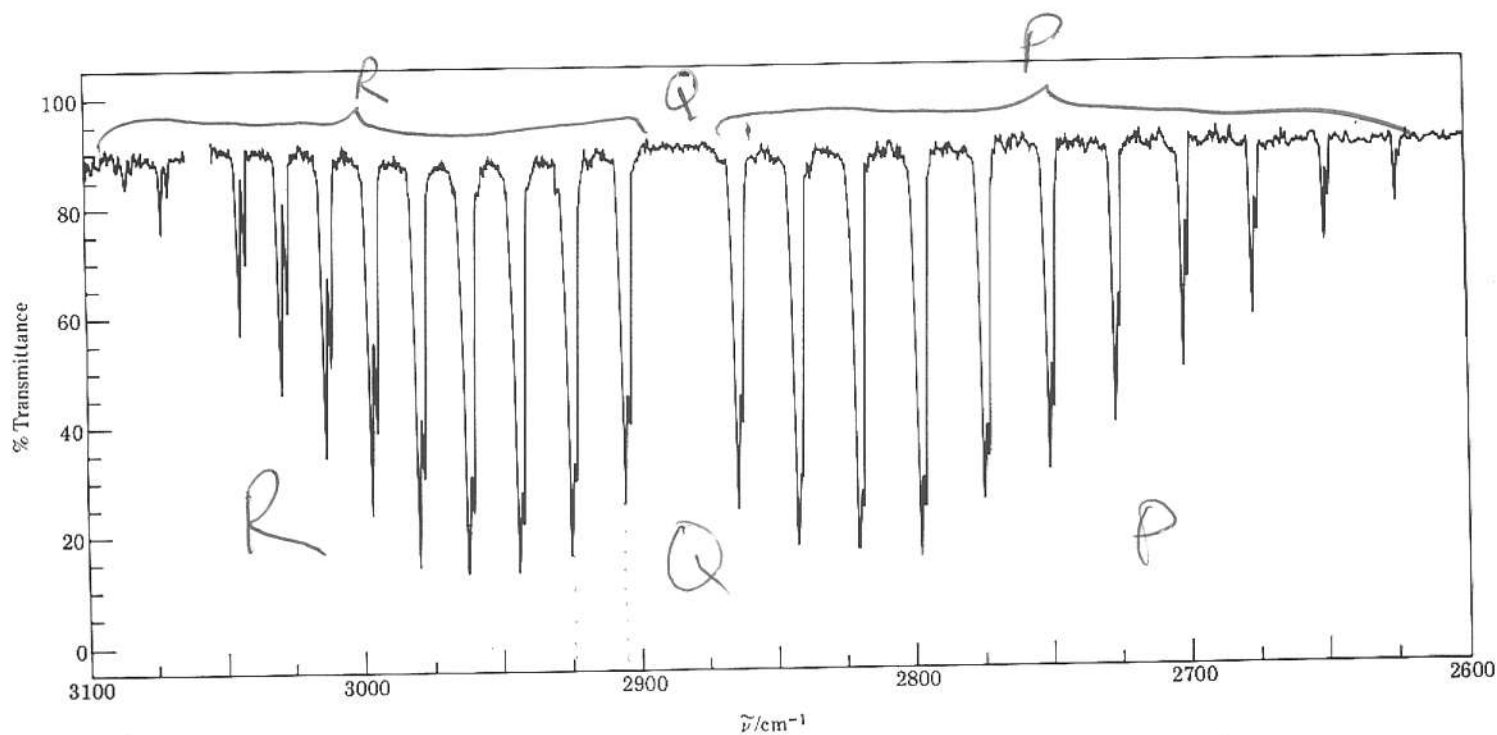
$$\therefore \frac{r_1}{r_0} = \sqrt{\frac{B_0}{B_1}} = 1,0930$$

Pourcentage

109,30% ou +9,30%

No. 5. (4 points) Voici un spectre vibrationnel-rotationnel de HCl en phase gazeuse.

(a) (3 points) Etiquetez sur le spectre les trois différentes branches qui sont montrées. Indiquez clairement quelle région du spectre correspond à quelle branche.



(b) (1 points) A partir du spectre, estimez la constante rotationnelle pour HCl.

$$\text{écart} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore 2B = 20 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore B = 10 \text{ cm}^{-1}$$

Réponse:

10 cm⁻¹

No. 6. (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.



No. 7. (4 points) Deux noyaux ^{13}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. Ces noyaux forment ils un système de spin AX ou AB si (a) $B_0 = 4,7$ T; (b) $B_0 = 21,1$ T? Le rapport gyromagnétique de ^{13}C est $6,72830 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$$(a) \nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = 50,32958 \text{ MHz}$$

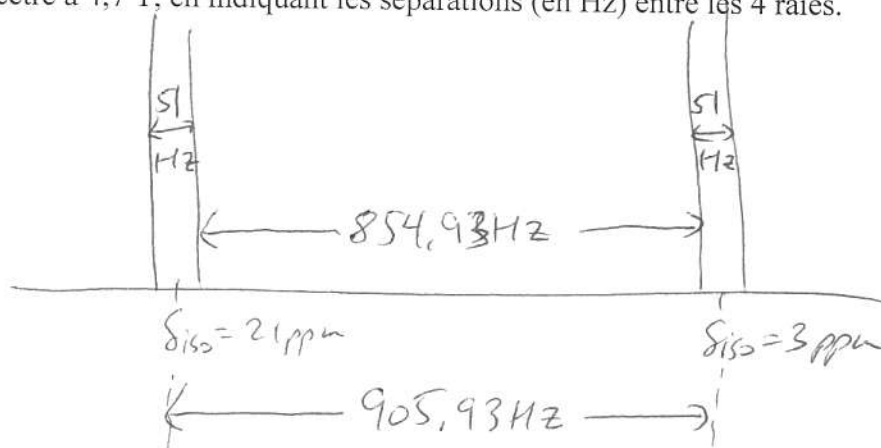
$$21 - 3 = 18 \text{ ppm} \Rightarrow 905,93 \text{ Hz} \gg 51 \text{ Hz}$$

\therefore AX

$$(b) \nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = 225,9477 \text{ MHz}$$

$$18 \text{ ppm} \Rightarrow 4067,06 \text{ Hz} \gg 51 \text{ Hz} \therefore \text{AX}$$

(c) Tracez le spectre à 4,7 T, en indiquant les séparations (en Hz) entre les 4 raies.



Bonus (0,5 points) : Lauterbur et Mansfield ont reçu le prix Nobel pour quelle découverte ?

l'imagerie de résonance magnétique
(IRM / MRI)