

Nom: _____ Numéro d'étudiant: _____

Examen final – CHM2730 – 27 avril 2010

Prof. David Bryce – Université d'Ottawa



uOttawa

L'Université canadienne
Canada's university

Durée de l'examen: 3 heures (9h30 à 12h30)

Instructions: Assurez-vous d'avoir 15 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. Vous trouverez deux pages de formules (pages 2 et 3), et certaines formules sont données dans les questions.

Calculatrices: seules les calculatrices non programmables autorisées par la faculté sont autorisées.

Question	Points	Barème
No.1		/ 17
No.2		/ 8
No.3		/ 4
No.4		/ 9
No.5		/ 4
No. 6		/ 4
No. 7		/ 5
No. 8		/ 5
No. 9		/ 4
No. 10		/ 8
Total		/ 68

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

FORMULES et CONSTANTES FONDAMENTALES

$$\begin{aligned}
 c &= 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} & N_A &= 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} & 0^\circ\text{C} &= 273,15 \text{ K} \\
 k &= 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} & u &= 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg} & \hbar &= h/2\pi \\
 R &= 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} & 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} & \beta &= 1/kT \\
 h &= 6,62608 \times 10^{-34} \text{ J s} & 1 \text{ N} &= 1 \text{ kg m s}^{-2} & 1 \text{ Pa} &= 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} \\
 m(^{12}\text{C}) &= 12,0000 \text{ u} ; m(^{13}\text{C}) = 13,0034 \text{ u} ; m(^{16}\text{O}) = 15,9949 \text{ u} ; m(^{17}\text{O}) = 16,99913 \text{ u} \\
 m(^1\text{H}) &= 1,0078 \text{ u} ; m(^{35}\text{Cl}) = 34,9688 \text{ u} ; m(^{37}\text{Cl}) = 36,9651 \text{ u} \\
 \text{masse de l'électron} &= 9,10938 \times 10^{-31} \text{ kg} & \gamma(^{13}\text{C}) &= 6,728284 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} & 1 \text{ dm} &= 10^{-1} \text{ m}
 \end{aligned}$$

$$\ln x! \approx x \ln x - x \quad W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots} \quad q = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}$$

$$q^R = \sum_J (2J+1) e^{-\beta hc B J(J+1)} \quad q^R \approx \frac{kT}{\sigma hc B} \quad \left(\frac{\partial \ln x}{\partial x} \right) = \frac{1}{x}$$

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

$$PV = nRT \quad v_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad I = \sum_i m_i r_i^2$$

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

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

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

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

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

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

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

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x}}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad \psi = \sum_k c_k \psi_k$$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!} x^2 + \frac{1}{3!} x^3 + \frac{1}{4!} x^4 + \dots \quad \int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

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

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

$$\int \sin^2(ax) dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin(2ax) + \text{constant} \quad [\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

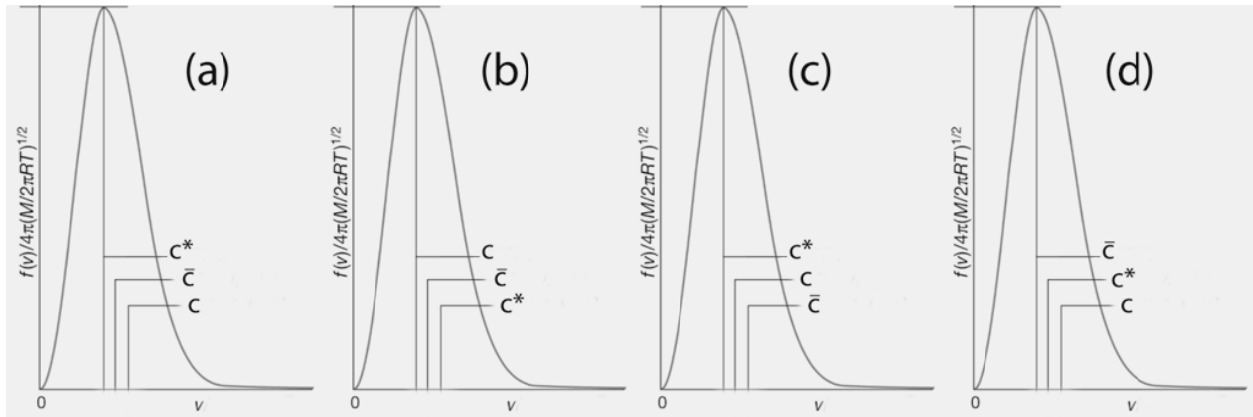
$$|\mu_{J+1, J}|^2 = \left(\frac{J + 1}{2J + 1} \right) \mu_0^2 \quad G - G(0) = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \mathcal{V}} \right)_T$$

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

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

No.1. (17 POINTS au total) REPONSES COURTES: Vous devez répondre à cette question au complet.

(a) (1 point) Quel est le bon ordre des différent mesures de vitesses des molécules?



(b) (1 point) Qu'est-ce que la catastrophe ultraviolette?

(c) (1 point) 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) (2 points) La vitesse d'un électron est connue avec une précision de $1,0 \mu\text{m s}^{-1}$. Quelle est l'incertitude minimale sur la position de l'électron?

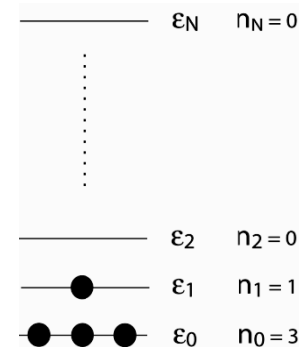
(e) (1 point) Si Ω_1 and Ω_2 sont des **observables complémentaires** qui correspondent aux opérateurs $\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2$, qu'est-ce que tu peux dire au sujet du **commutateur** de ces deux opérateurs?

(f) (1 point) Qu'est-ce que **l'énergie du point zéro** pour un oscillateur harmonique ?

(g) (2 points) Nommez les deux sources d'élargissement des raies spectrales en spectroscopie des échantillons gazeux.

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

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



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

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

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

(l) (1 point) Simplifiez l'expression suivante (pour la mécanisme Lindemann-Hinshelwood) dans la limite que $k_a'[A] \ll k_b$.

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

(m) (1 point) Quels sont les deux types d'explosions que nous avons discutées en classe?

(n) (0 points) Détendez-vous.

No.2. (8 points au total)

(a) (3 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.*

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

(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) Calculez l'énergie d'activation pour une réaction dont la constante de vitesse à température ambiante (298,0 K) est triplée par une augmentation de température de 10,0 K.

No. 4. (9 POINTS au total)

(a) (3 points) Voici un spectre vibrationnel-rotationnel de l'HCl gazeux. Étiquetez les trois différentes branches spectroscopiques. Indiquez clairement quelle région spectrale correspond à chacune des branches.

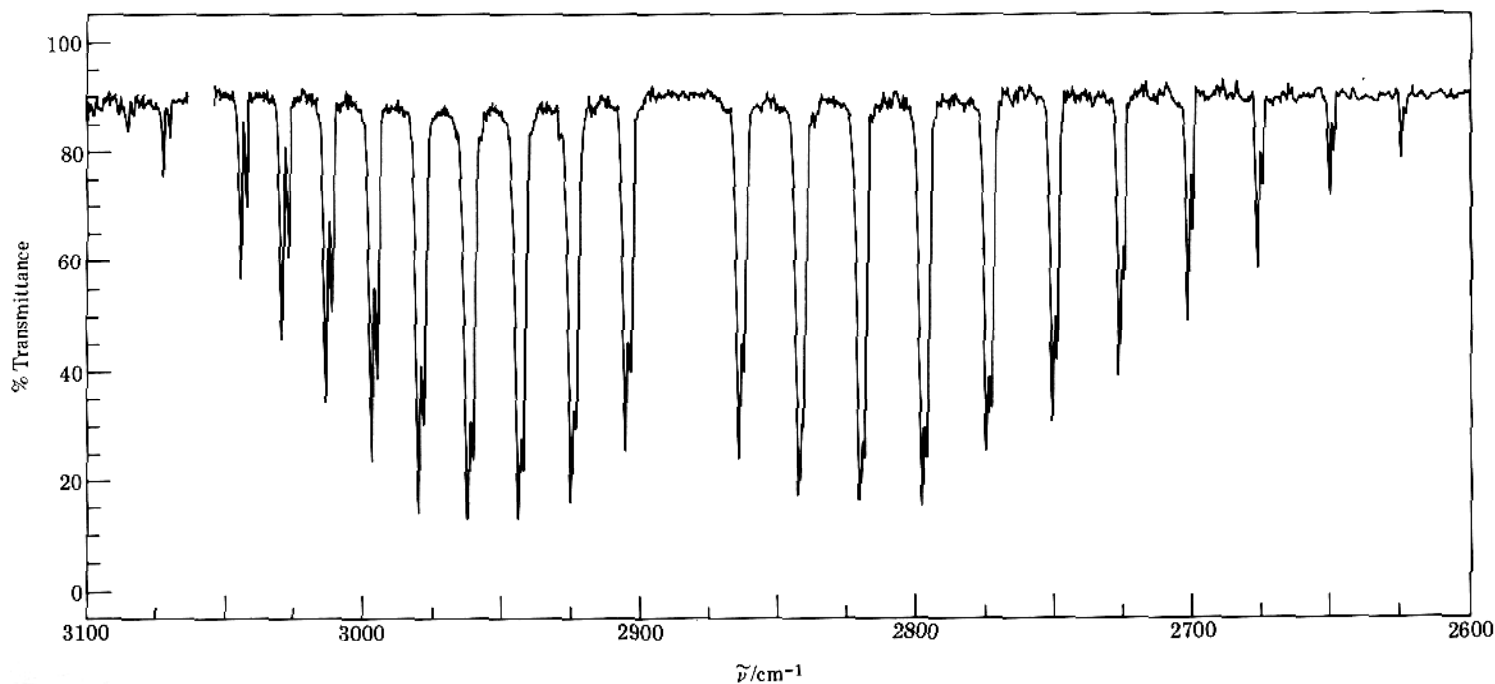


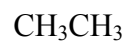
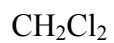
Figure 25.1 Vibration-rotation spectrum of HCl. (Courtesy Prof. Raj Khanna, University of Maryland.)

(b) (2 points) A partir du spectre, estimez la constante rotationnelle de l'HCl.

(c) (4 points) Calculez la longueur de liaison pour $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.

No. 5 (4 points au total)

(a) (2 points) Encerclez les molécules qui peuvent présenter un spectre Raman rotationnel. Supposez que l'approximation du rotateur rigide est valable.



(b) (2 points) Encerclez les molécules qui peuvent présenter un spectre d'absorption rotationnel pur. Supposez que l'approximation du rotateur rigide est valable.



No. 6. (4 points au total) Supposez qu'un électron dans un cube tri-dimensionnelle (avec des côtés de longueur 1,00 nm) possède une énergie de $8,43 \times 10^{-19}$ J. L'énergie potentielle dans la boîte est nul.

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

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

(a) (3 points) Trouvez toutes combinaisons de nombres quantiques qui décrivent cette situation.

(b) (1 points) Quelle est la dégénérescence du niveau d'énergie qu'occupe l'électron?

No. 7. (5 points) Quelle est la probabilité, P , de localiser un électron entre $x = 0$ et $x = 0,2$ nm dans son état d'énergie le plus bas dans une molécule conjuguée de longueur 1,0 nm? Les fonctions d'onde qui décrivent une particule dans une boîte unidimensionnelle sont présentées ci-dessous.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(n\pi x / L) \quad n = 1, 2, \dots$$

No. 8. (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) σ

(ii) l'énergie des états α et β

(iii) la fréquence de la raie spectrale

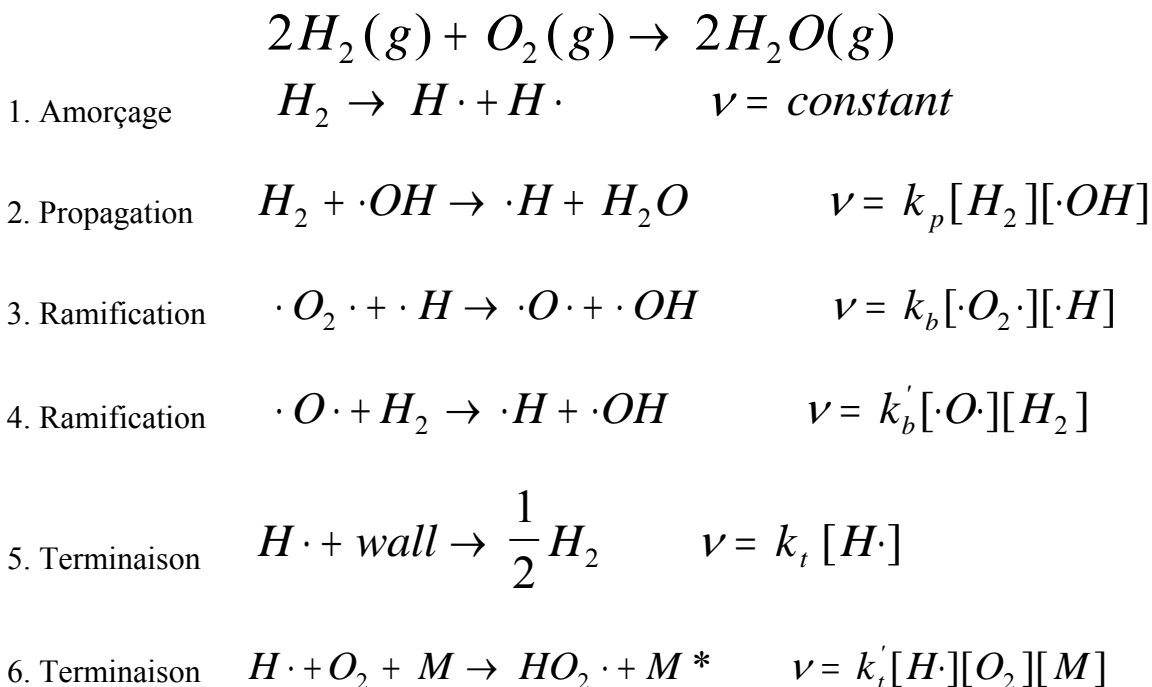
(iv) le déplacement chimique

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

No. 9. (4 points) La distribution de Maxwell, $f(v)$, décrit les vitesses des molécules gazeuses. Établir la formule pour la vitesse moyenne des molécules gazeuses.

Point de départ :
$$\bar{c} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

No. 10. (8 points au total) Les six réactions élémentaires qui contribuent à la réaction nette entre l'hydrogène et l'oxygène sont présentées ci-dessous. M représente H_2 ou O_2 .



(a) (3 points) Écrivez la lois de vitesse pour chaque étape élémentaire.

étape 2	
étape 3	
étape 4	
étape 5	
étape 6	

(b) (2 points) Écrivez la loi de vitesse qui décrit la vitesse totale de formation des radicaux d'hydrogène.

$$d[H\cdot]/dt =$$

(c) (3 points) Écrivez les lois de vitesse décrivant les vitesses totales de formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et des radicaux $\cdot\text{O}$

Utilisez *l'approximation de l'état stationnaire* pour ces deux intermédiaires pour isoler les concentrations $[\cdot\text{OH}]$ et $[\cdot\text{O}]$. Substituez les résultats dans l'expression que vous avez obtenu en partie (b) pour établir une expression simplifiée décrivant la vitesse de formation des radicaux d'hydrogène.

$$d[\cdot\text{OH}]/dt =$$

$$d[\cdot\text{O}]/dt =$$

Expression simplifiée:

