

Date: 18 mars, 2015

CHM 2711

Nom \_\_\_\_\_

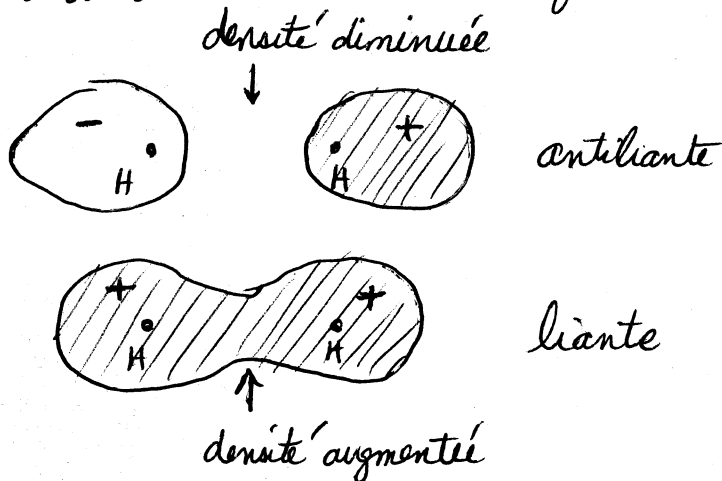
Durée: 80 min.

Examen mi-session

# étudiante(s) \_\_\_\_\_

52 pts

1. a) Dessiner les formes des orbitales moléculaires liante et anti-liante pour la molécule  $H_2$ , indiquant les régions où on peut attendre les densités électroniques augmentées ou diminuées vis-à-vis les densités électroniques des atomes isolés.



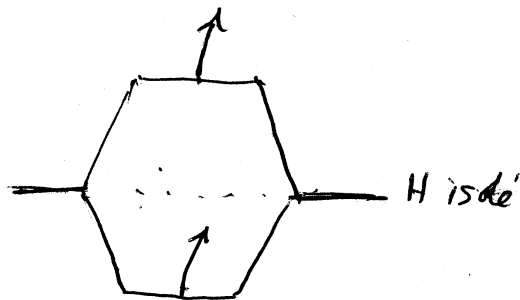
b) Si  $|\Delta E_+|$  et  $|\Delta E_-|$  sont les variations des énergies des orbitales moléculaires liante et anti-liante respectivement pour  $H_2$  vis-à-vis celles des atomes isolés, laquelle est la vraie relation? Expliquer.

$$|\Delta E_+| = |\Delta E_-|$$

$$|\Delta E_+| < |\Delta E_-|$$

$$|\Delta E_+| > |\Delta E_-|$$

→ Normalement on attendait que  $|\Delta E_+| = |\Delta E_-|$ . Mais la répulsion interélectronique augmente <sup>énergies des</sup>  $\Delta E_+$  et  $\Delta E_-$  vis-à-vis les atomes isolés. Ainsi toute est décalée positivement, et la conséquence c'est que  $|\Delta E_+| < |\Delta E_-|$



c) Les orbitales moléculaires liante et anti-liante sont décrites respectivement par

$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_1 + \psi_2)$$

$$\phi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_1 - \psi_2)$$

montrer que  $\phi_+$  et  $\phi_-$  sont mutuellement orthogonales.

$$\int \phi_+ \phi_- d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_1 + \psi_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_1 - \psi_2) d\tau$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \int (\psi_1 + \psi_2)(\psi_1 - \psi_2) d\tau$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \int (\psi_1^2 - \psi_2^2) d\tau$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \left( \int \psi_1^2 d\tau - \int \psi_2^2 d\tau \right)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} (1 - 1)$$

$$= 0$$

$\therefore \phi_+$  et  $\phi_-$  sont orthogonales

d) Comment est-ce que le symbole,  $S$ , s'appelle ?

Recouvrement

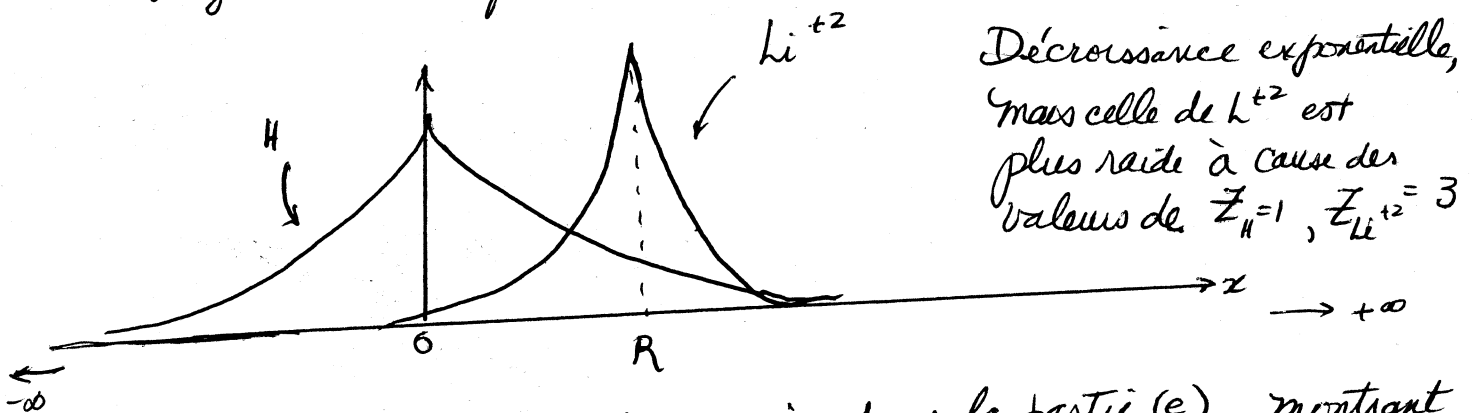
e) Écrivez une expression pour  $S$  en termes de  $\psi_1$  et  $\psi_2$ . Ne pas évaluer l'expression ici.

$$S = \int \psi_1(x, y, z) \psi_2(x, y, z) d\tau$$

f) BONUS Répondre seulement si vous avez terminé l'examen.

Considérez l'atome H (1s) séparé d'un ion  $\text{Li}^{+2}$  (1s) par une distance,  $R$ , le long de la co-ordonnée,  $x$ . Pour l'atome du genre-H, la fonction d'onde est donnée par  $\psi_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-\rho/a_0}$  où  $\rho = \frac{2Zr_0}{a_0}$

Dessiner sur le même graphique ci-dessous les fonctions d'onde pour le H et pour le  $\text{Li}^{+2}$  schématiquement. Centrer celle de H à l'origine et noter que celle de  $\text{Li}^{+2}$  est décalée par la distance,  $R$ .



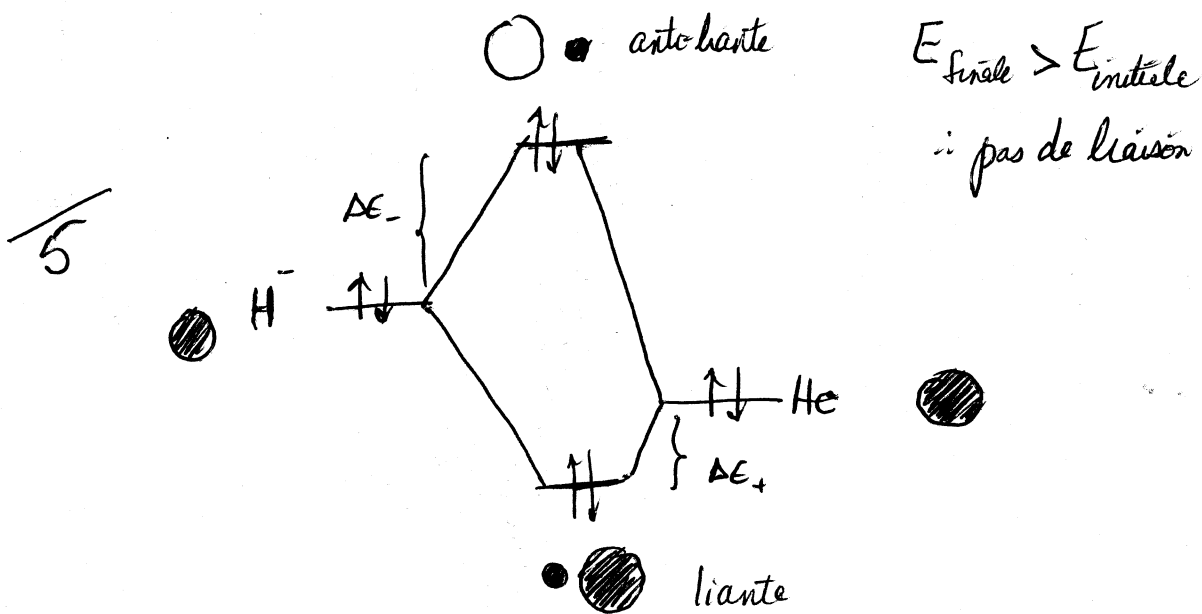
Substituer les  $\psi$ 's dans l'expression dans la partie (e), montrant explicitement les dépendances de  $x, y,$  et  $z$ . Ne pas évaluer l'intégrale.

$$\begin{aligned}
 r_H &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} & \rightarrow \rho_H &= \frac{2r_H}{a_0} \\
 r_{\text{Li}^{+2}} &= \sqrt{(x+R)^2 + y^2 + z^2} & \rightarrow \rho_{\text{Li}^{+2}} &= \frac{2 \times 3 r_{\text{Li}^{+2}}}{a_0}
 \end{aligned}$$

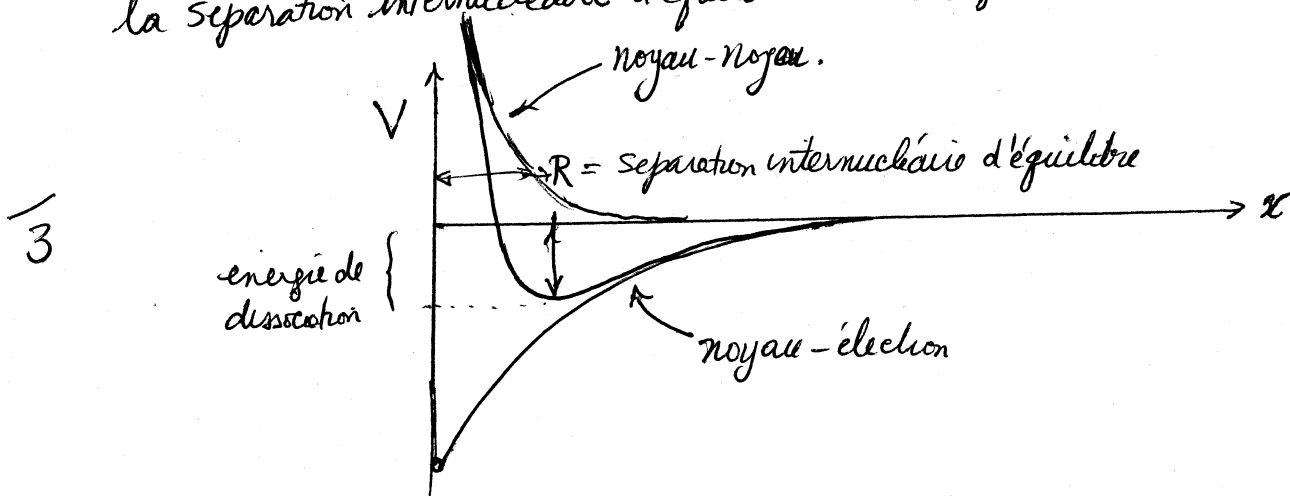
$$\begin{aligned}
 S &= \int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=-\infty}^{\infty} \psi_{1s_H} \psi_{1s_{\text{Li}^{+2}}} dx dy dz \\
 &= \iiint 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}/a_0} \cdot 2\left(\frac{3}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-3\sqrt{(x+R)^2+y^2+z^2}/a_0} dx dy dz \\
 &= \frac{12\sqrt{3}}{a_0^3 4\pi} \int dy \int dz \left[ \int_{-\infty}^0 dx + \int_0^R dx + \int_R^{\infty} dx \right] \\
 &= \frac{\sqrt{27}}{4a_0^3} \int dy \int dz \left[ \int_0^{\infty} e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}/a_0} e^{-\frac{3\sqrt{(x+R)^2+y^2+z^2}}{a_0}} dx + \int_0^R e^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{a_0}} e^{-\frac{3\sqrt{(x+R)^2+y^2+z^2}}{a_0}} dx \right. \\
 &\quad \left. + \int_R^{\infty} e^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}/a_0} e^{-\frac{3\sqrt{(x+R)^2+y^2+z^2}}{a_0}} dx \right]
 \end{aligned}$$

10

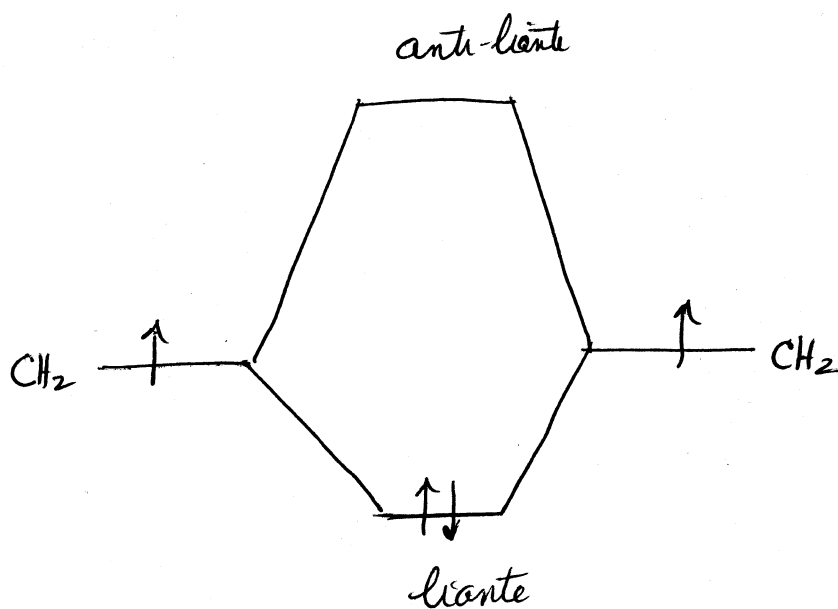
2. Dessiner le diagramme des niveaux d'énergie pour  $HHe^-$  et prédire si une liaison pourrait former ou non. Indiquer l'occupation de chaque niveau avec des flèches, et aussi montrer les niveaux d'énergie des orbitales atomiques des constituants originaux, et les tailles relatives des  $\Psi$ 's.



3. Dessiner, sur le même graphique dessous, les énergies potentielles pour la molécule de  $H_2$  dues aux interactions noyau-noyau et noyau-électron, et leur somme, en fonction de la séparation interatomique,  $x$ . Etiquetter la séparation internucléaire d'équilibre et l'énergie de dissociation.



4. a) Pour le  $C_2H_4$  dessiner le diagramme de niveaux d'énergie  $\pi$ , montrant l'occupation des niveaux par voie des flèches, et aussi les énergies des fragments de départ,  $CH_2$ .



les  $CH_2$  sont équivalentes. leurs énergies sont dégénérées

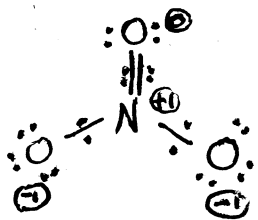
b) Qu'est-ce qui arrive à la liaison  $\pi$  lorsque le  $C_2H_4$  est excité photochimiquement.

- Un électron saute du niveau liante au niveau antiliante
- L'énergie dans le système  $\pi$  devient supérieure à l'énergie des fragments
- La liaison  $\pi$  se défait
- La liaison  $\sigma$  tourne par  $90^\circ$  ainsi laissant les orbitales  $2p$  dans un état non-liant

5. Dessiner la structure de Lewis de  $\text{NO}_3^-$  montrant toutes les structures de résonance possibles, et aussi la vraie structure. Calculer les charges formelles sur chaque atome, et prédire la structure 3-dimensionnelle.

$$\left. \begin{array}{l} \text{N: } 5 \text{ électrons } \times 1 \\ \text{O: } 6 \text{ électrons } \times 3 \end{array} \right\} 23 \text{ électrons} + 1 \text{ charge } \ominus \text{ de plus} = 24 \text{ électrons}$$

N est moins électro-négatif  $\therefore$  au centre.

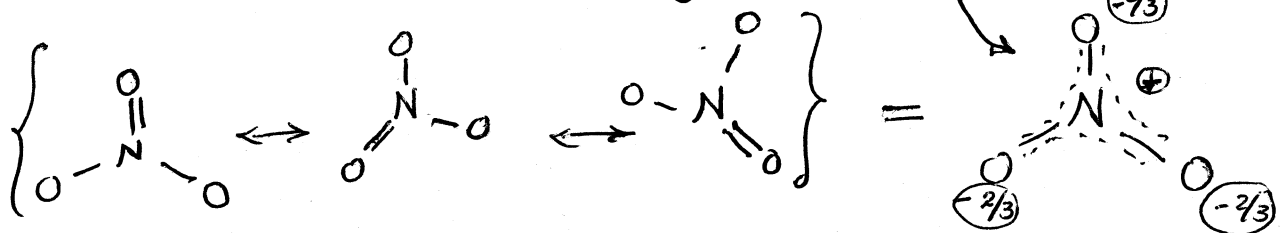


3 liaisons simple  $\Rightarrow$  6 électrons dedans  
 $\therefore$  18 électrons à distribuer autour les atomes

Charges formelles :

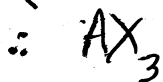
$$\begin{aligned} \text{N: } & 5 \text{ (valence)} - 4 \text{ (partagés)} = +1 \\ \text{O (ayant la liaison double): } & 6 \text{ (valence)} - 2 \text{ (partagés)} - 4 \text{ (non partagés)} = 0 \\ \text{O (sans la liaison double): } & 6 \text{ (valence)} - 1 \text{ (partagé)} - 6 \text{ (non partagés)} = -1 \end{aligned}$$

Structure de résonance 4 liaisons partagées parmi 3 localités  
 $\therefore$  ordre moyen =  $\frac{4}{3} = 1\frac{1}{3}$



vraie structure

Nombre de groupes autour l'atome central  
 (liaisons simples ou doubles) = 3



$\therefore$  structure tri-dimensionnelle = trigonal planaire

6. Les fonctions d'onde pour les orbitales hybridées,  $sp_2$ , sont données par

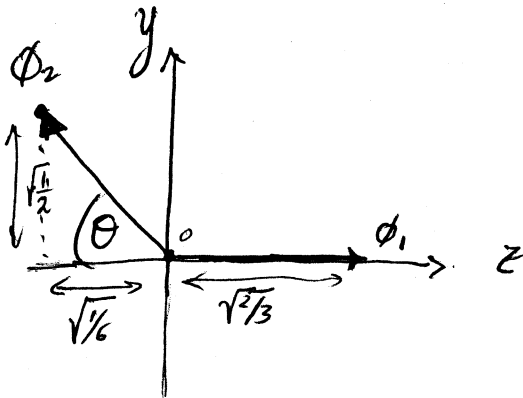
$$\phi = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{2p_z} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{2p_z} + \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{2p_y} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{2p_z} - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{2p_y} \end{cases}$$

Utiliser les coefficients ci-dessus afin de montrer que l'angle entre n'importe quelle paire d'orbitales  $sp_2$  est vraiment de  $120^\circ$ .

$\phi_1$  alignée le long de l'axe  $z$  } coordonnées sont  $(0, 0, 1)$   
 $\phi_2$  alignée dans le plan  $y-z$  }  
 Donc coordonnées générales sont  $(y, z)$

Pour  $\phi_1$  c'est  $(0, \sqrt{\frac{2}{3}})$

Pour  $\phi_2$  c'est  $(\sqrt{\frac{1}{2}}, -\sqrt{\frac{1}{6}})$

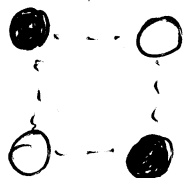
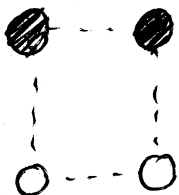
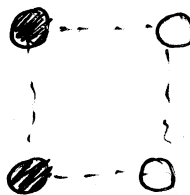


$$\tan \theta = \frac{\sqrt{1/2}}{\sqrt{1/6}} = \sqrt{3}$$

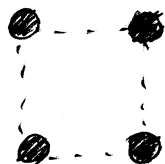
$$\therefore \theta = 60^\circ$$

$\therefore$  L'angle entre  $\phi_1$  et  $\phi_2$  est  
 $30^\circ + 90^\circ = 120^\circ$

7. Dessiner schématiquement les formes des 4 orbitales moléculaires de la molécule hypothétique,  $H_4$  carrée.


 $\phi_4$ 

 $\phi_2$ 

 $\phi_3$ 

dégénérées


 $\phi_1$ 
 $\overline{A}$