



CHM 2711
 Examen Final

Date: 18 avril, 2008
 Durée: 3 heures
 Professeur: H. Teitelbaum

Nom _____
 No. d'étudiant _____
 Page 1 de 11

Attention:

1. Répondez sur les feuilles de l'examen.
2. Seulement les calculatrices non-programmables sont autorisées.
3. Le nombre de points est indiqué dans la marge.

1. a) Considérer la liaison triple de la molécule diatomique N₂, comme représentant une boîte linéaire ayant dimension de 1.10 Å, dans laquelle sont attirés 4 électrons π. Calculer l'énergie électronique π du niveau HOMO et l'énergie du niveau LUMO. Ensuite, calculer la longueur d'onde du photon absorbé lors de la photo-excitation de cette molécule. Dans quelle région du spectre électromagnétique est-ce que ça tombe?

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}$$

$$E_2 = 4 \frac{h^2}{8ml^2} \text{ (HOMO)} = \frac{4 \times (6.625 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.1 \times 10^{-10})^2} = 1.991 \times 10^{-17} \text{ J}$$

$$E_3 = 9 \frac{h^2}{8ml^2} \text{ (LUMO)} = \frac{9 \times (6.625 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.1 \times 10^{-10})^2} = 4.479 \times 10^{-17} \text{ J}$$

$$\left. \begin{aligned} AE &= 2.489 \times 10^{-17} \text{ J} \\ &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} \end{aligned} \right\}$$

$$\textcircled{8} \frac{hc}{\lambda} = 2.489 \times 10^{-17} \text{ J} \rightarrow \lambda = \frac{(6.625 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ m/s})}{(2.489 \times 10^{-17} \text{ J})}$$

$$= 7.98 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$= \textcircled{79.8 \text{ \AA}}$$

(UV)

b) Est-ce que la théorie des orbitales moléculaires est en accord avec le modèle ci-dessus ou non quant-aux énergies des 4 électrons π? Expliquer.

(LUMO) ——— n=3

→ nb limite d'orbitale

==== π_g^{*}, π_g⁴ (LUMO)

(Non)

2 (HOMO) ——— n=2

——— n=1

~~4 4~~ π_g^{*}, π_g⁴ (HOMO) → niveaux dégénérés

Boîte linéaire

OM

2. a) Donner la configuration électronique du platine (Pt, $Z = 78$) qui respecte la règle de Klechkowsky (pas nécessairement la correcte configuration.) Sachant que les niveaux des orbitales atomiques 6s et 5d sont très proches en énergie, proposer deux autres configurations électroniques possibles pour cet atome dans son état fondamentale.

b) Expliquer qualitativement pourquoi l'orbitale 6s dans l'atome de Pt est plus basse en énergie que l'orbitale 6p de Pt.

c) Estimer le rayon de l'atome de Pt en calculant les rayons des orbitales 4f, 5d, et 6s. Selon ce calcul, quelle configuration est la correcte configuration?

d) Combien d'interactions d'échange perdit-on en excitant l'atome de Pt à partir de la correcte configuration jusqu'à la première configuration excitée. Expliquer votre raisonnement.

$1s$
 ~~$2s$~~ ~~$2p$~~
 ~~$3s$~~ ~~$3p$~~ ~~$3d$~~
 ~~$4s$~~ ~~$4p$~~ ~~$4d$~~ ~~$4f$~~
 ~~$5s$~~ ~~$5p$~~ ~~$5d$~~ ~~$5f$~~ ~~$5g$~~
 ~~$6s$~~ ~~$6p$~~ ~~$6d$~~ ~~$6f$~~ ~~$6g$~~ ~~$6h$~~
 ~~$7s$~~ ~~$7p$~~
 ~~$8s$~~

2 6 10 14 18 électrons

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^8$
 Xe →
 Fe e-
 Selon Klechkowsky
 Deux autres configurations sont
 $[Xe] 6s^4 4f^{14} 5d^9$
 $[Xe] 6s^4 4f^{14} 5d^{10}$

1 b) Les orbitales s pénètrent toujours la couche de valence. Dans ce cas il y a 5 boîtes appartenant au 6s qui sont proches au noyau, ainsi réduisant l'énergie.

4 c) $1s^2(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^{10})(4s^2 4p^6)(4d^{10})(4f^{14})(5s^2 5p^6)(5d^8)(6s^2)$

$\sigma_{6s} = 0.35 + 16 \times 0.85 + 60 \times 1 = 73.95, Z_x = 78 - 73.95 = 4.05, n = \frac{36.90}{4.05} = 8.89$
 $\sigma_{5d} = 6.8 \times 1.0 = 6.8, Z_x = 78 - 6.8 = 71.2, n = \frac{25.90}{71.2} = 2.50$
 $\sigma_{4f} = 4.6 \times 1.0, Z_x = 78 - 4.6 = 73.4, n = \frac{16.90}{73.4} = 0.50$

$1s^2(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^{10})(4s^2 3p^6)(4d^{10})(4f^{14})(5s^2 5p^6)(5d^9)(6s)$
 $\sigma_{6s} = 17 \times 0.85 + 60 \times 1 = 74.45, Z_x = 78 - 74.45 = 3.55, n = \frac{36.90}{3.55} = 10.15$
 $\sigma_{5d} = 6.8 \times 1.0, Z_x = 10.0, n = 2.50$
 $\sigma_{4f} = 4.6 \times 1.0, Z_x = 3.2, n = 0.50$

$1s^2(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^{10})(4s^2 3p^6)(4d^{10})(4f^{14})(5s^2 5p^6)(5d^8)(6s^2)$
 $\sigma_{5d} = 6.8 \times 1.0, Z_x = 10.0, n = 2.50$
 $\sigma_{4f} = 4.6 \times 1.0, Z_x = 3.2, n = 0.50$

Le $[Xe] 6s^4 4f^{14} 5d^{10}$ est plus stable que $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^8$ qui est plus stable que $[Xe] 6s^4 4f^{14} 5d^8$. Mais l'énergie d'échange joue un rôle aussi.

2 d) 5d¹⁰ possède 10 interactions X2 = 20 } on peut 4 interactions d'échange
 5d⁹ possède 8 interactions = 16 } ou 8 K

3. Montrer que les fonctions 1s et 2s (de l'atome de hydrogène) sont orthogonales entre-eux.

$$\psi(1s) = (1/\pi)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

$$\psi(2s) = (1/32\pi)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} (2 - \rho/2) e^{-\rho/4}$$

où $\rho = 2Zr/a_0$

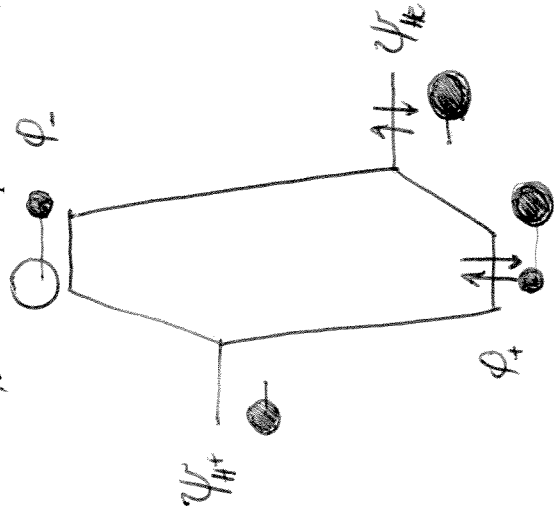
Aides: l'élément de volume dans ce cas s'écrit: $d\tau = 4\pi r^2 dr$

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax) dx = 2/a^3$$

$$\int_0^{\infty} x^3 \exp(-ax) dx = 6/a^4$$

$$\begin{aligned} \int \psi(1s) \psi(2s) d\tau &= \int \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 (2 - \rho/2) e^{-\rho/2} e^{-\rho/4} d\tau \\ &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int (2 - \rho/2) e^{-3\rho/4} \cdot 4\pi r^2 dr \\ &= 8 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{3Zr}{2a_0}} r^2 dr \\ &= 8 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left[2 \int_0^{\infty} r^2 e^{-\frac{3Zr}{2a_0}} dr - \frac{Z}{a_0} \int_0^{\infty} r^3 e^{-\frac{3Zr}{2a_0}} dr \right] \quad \text{Put } \frac{3Z}{2a_0} = a \\ &= 8 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left[2 \times 2 \left(\frac{2a_0}{3Z}\right)^3 - \frac{Z}{a_0} \times 6 \left(\frac{2a_0}{3Z}\right)^4 \right] \\ &= 8 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left[4 \left(\frac{2a_0}{3Z}\right)^3 - \frac{Z}{a_0} \times 6 \times \frac{2a_0}{3Z} \left(\frac{2a_0}{3Z}\right)^3 \right] \\ &= 8 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left[4 \left(\frac{2a_0}{3Z}\right)^3 - 4 \left(\frac{2a_0}{3Z}\right)^3 \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

4. a) Est-ce que la molécule HeH^+ est stable ou instable? Expliquer, en dessinant le diagramme d'interaction. Montrer les énergies des orbitales fragmentaires de départ et les orbitales moléculaires, y compris l'occupation des niveaux.



Stable car $E(\phi_+) < E(\psi_{\text{He}}) + E(\psi_{\text{H}^+})$
occupié

- b) Les orbitales moléculaires calculées pour l'ion HeH^+ ont pour expression:

$$\phi = 0.877 \psi(1s_{\text{He}}) + 0.202 \psi(1s_{\text{H}})$$

$$\phi^* = 0.798 \psi(1s_{\text{He}}) - 1.168 \psi(1s_{\text{H}})$$

Justifier la taille relative des coefficients dans chaque orbitale moléculaire.

②

Pour l'orbitale moléculaire liante on attend que la densité électronique soit plus forte sur l'atome le plus électro-négatif. Ici c'est le He, on voit que la densité est plus élevée, car $0.877 > 0.202$. Par contre, pour l'orbitale moléculaire anti-liante on attend le contraire - ce qu'on voit car $|-1.168| > 0.798$

- c) Sachant que ces orbitales moléculaires sont normalisées, calculer le recouvrement entre les orbitales atomiques $1s_{\text{He}}$ et $1s_{\text{H}}$

Normaliseri veut dire que $\int \phi^2 d\tau = \int \phi^*^2 d\tau = 1$,

$$\int (0.877 \psi_{1s_{\text{He}}} + 0.202 \psi_{1s_{\text{H}}})^2 d\tau = 1$$

$$1 = 0.877^2 \int \psi_{1s_{\text{He}}}^2 d\tau + 0.202^2 \int \psi_{1s_{\text{H}}}^2 d\tau + 2 \times 0.877 \times 0.202 \int \psi_{1s_{\text{He}}} \psi_{1s_{\text{H}}} d\tau$$

$$1 = (0.877)^2 + (0.202)^2 + 2 \times 0.877 \times 0.202 S$$

$$1 = 0.7691 + 0.0408 + 0.354 S$$

$$1 = 0.8099 + 0.354 S$$

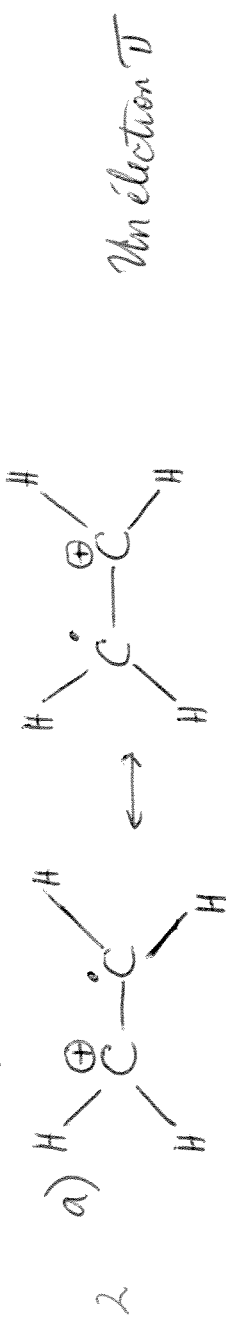
$$0.354 S = 0.1901$$

$$S = 0.537$$

5. La distance C-C dans le cation $C_2H_4^+$ est égale à 141 pm. Dans ce qui suit, on supposera que celui-ci est plan:

a) Donner la (ou les) structure(s) de Lewis de ce cation. Combien possède-t-il d'électrons π ?
 b) À quelle place se situe cette longueur de liaison dans la série C-C (simple) > C-C (double) > C-C (triple)?

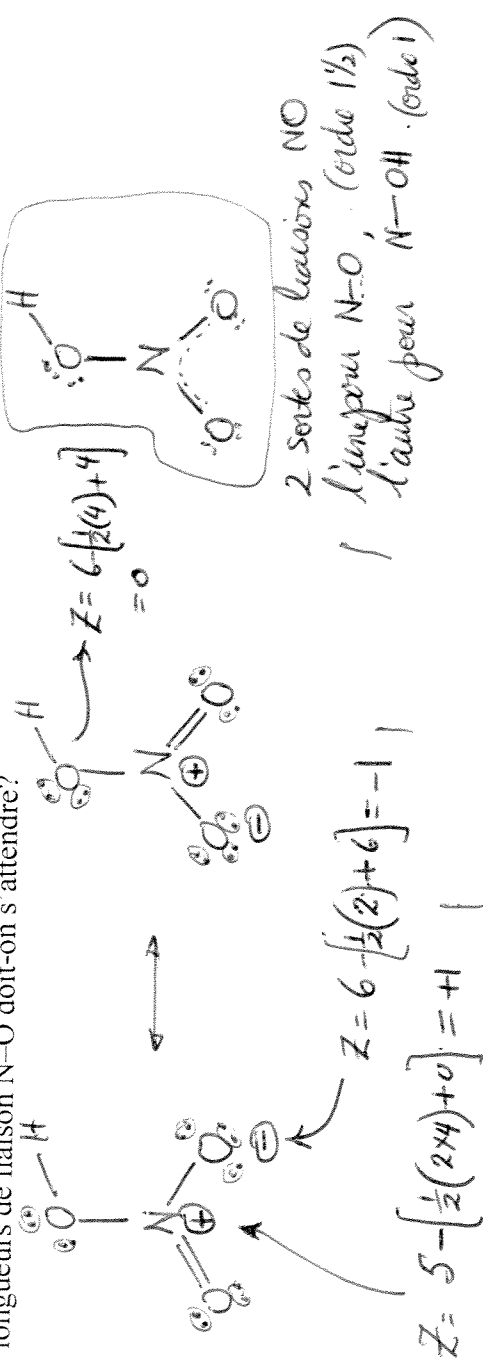
c) L'énergie de rotation d'un groupe CH_2 autour de la liaison C-C doit-elle être plus grande dans l'éthylène ou dans son cation?



2 b) CC (single) > CC ($C_2H_4^+$) > CC (double)

⑤ c) Plus grande dans l'éthylène parce que C_2H_4 a une liaison double

6. Dessiner les structures de Lewis, incluant les doublets libres (s'il y en a) et les charges formelles et les formes géométriques selon la théorie de RPECV pour HNO_3 . À combien de longueurs de liaison N-O doit-on s'attendre?



⑤ N traité comme atome centrale

3 groupes

$\therefore AX_3$

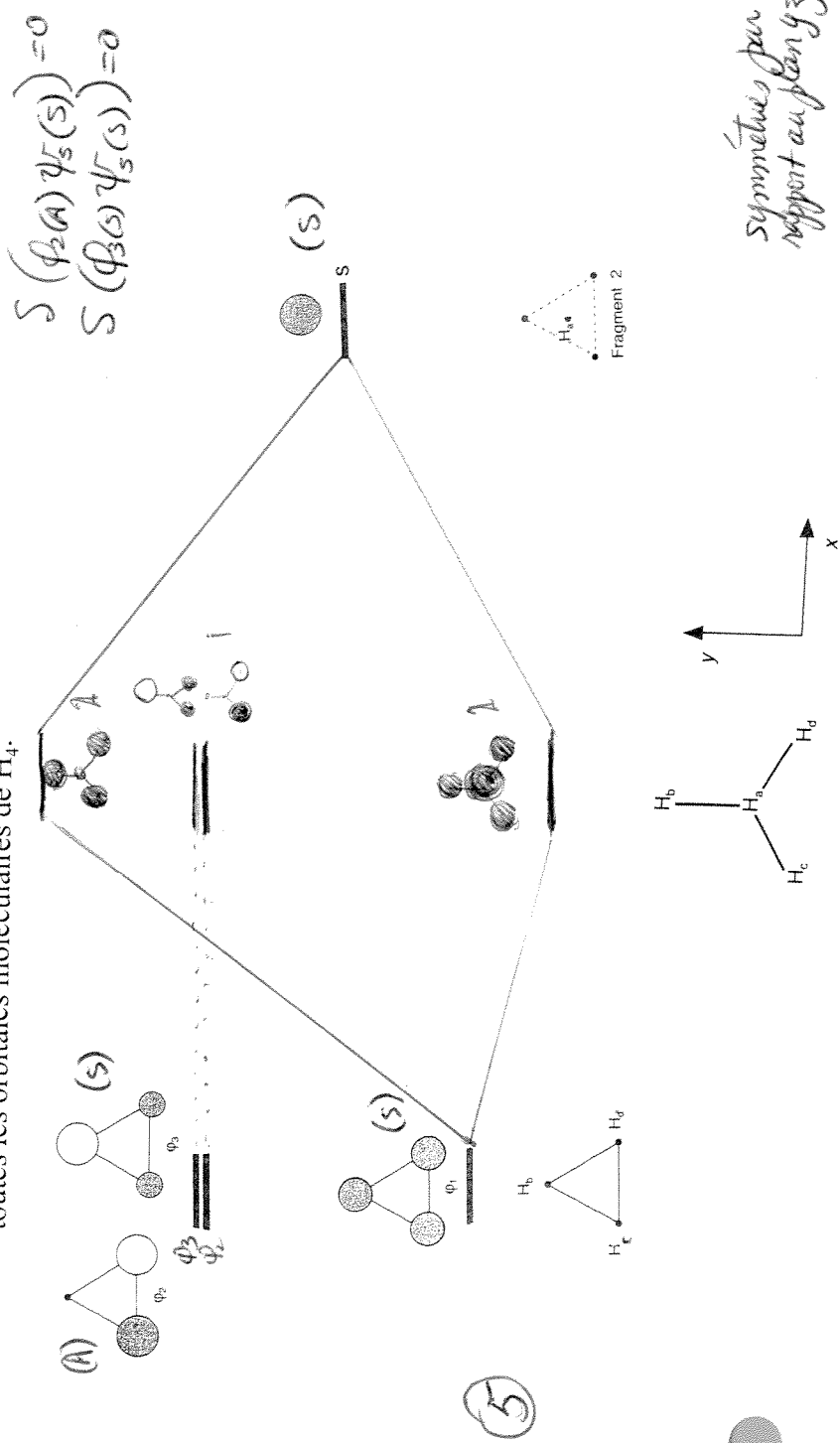
plan-trigonal. angle $\approx 120^\circ$, angle $\approx 120^\circ$

O traité comme atome central

4 groupes AX_2E_2

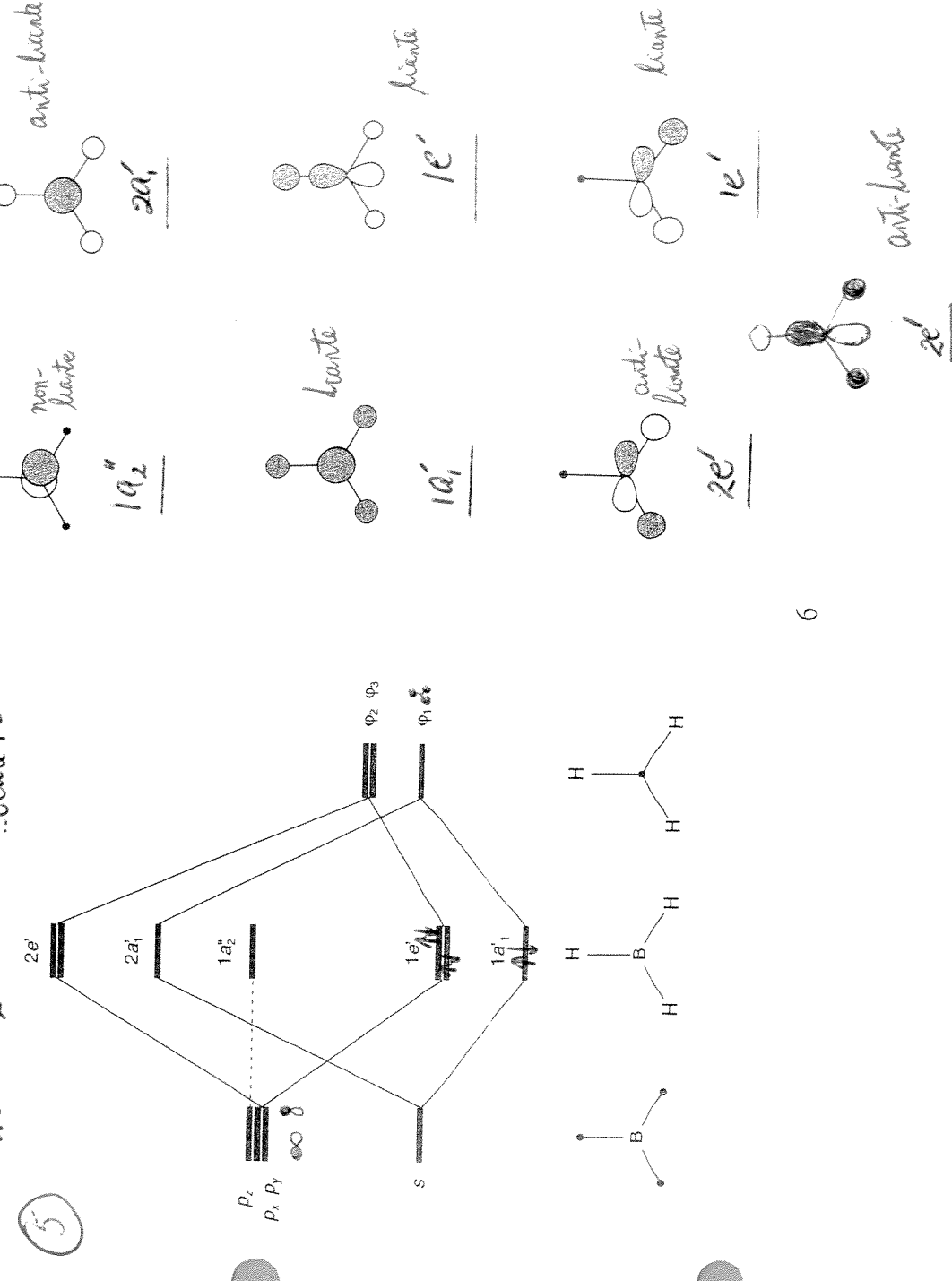
Tétraédrique déformé (Structure fléchée) angle $\approx 109^\circ$ comme H_2O .

7. a) Construire le diagramme d'interaction complet de H_4 "étoile" à partir des fragments H_b , H_c , H_d triangulaire et H_a (atome central), tous dans le plan $x-y$. On vous donne les niveaux d'énergie relatives et les formes des orbitales pour les deux fragments. Donner la forme de toutes les orbitales moléculaires de H_4 .



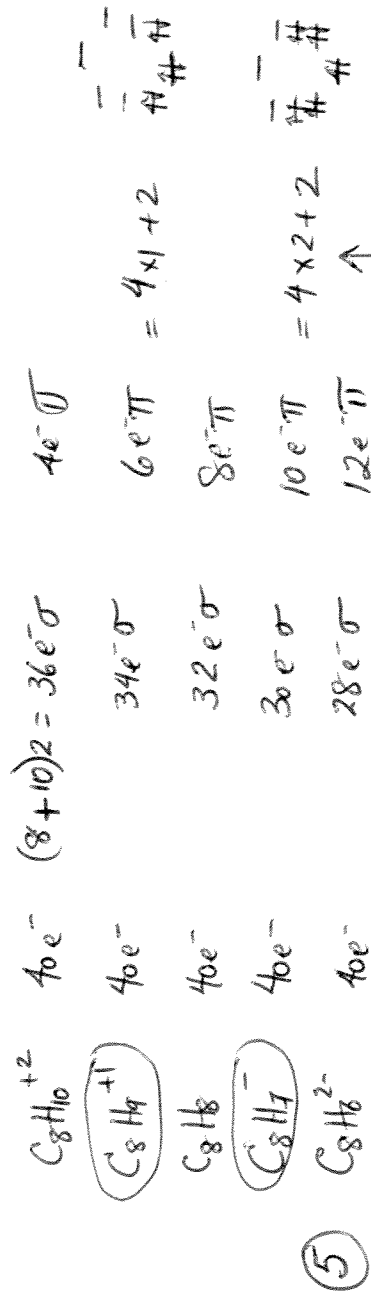
b) On peut utiliser ce schéma afin d'analyser les molécules trigonales planes comme le BH_3 . Si l'on remplace l'atome de H (de la partie a) par l'atome de Boron, B, il faut ajouter à l'analyse aussi des orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Par voie des considérations de symétrie, on peut conclure que le $2p_z$ (hors du plan) n'interagit pas avec les orbitales de H_3 triangulaire (plan $x-y$), mais que les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ le font. Donc, le diagramme d'interaction de BH_3 est le suivant. Associer chaque orbitale suivante à chaque niveau d'énergie suivant. Montrer l'occupation et décrire la nature de chaque orbitale moléculaire occupée, et l'ordre de chaque liaison.

*BH_3 possède 6 é de valence,
 3 orbitales liantes occupées
 \therefore ordre = $\frac{1}{2}(6) = 3$ doublets en 3
 :: ordre 1 chacune.*



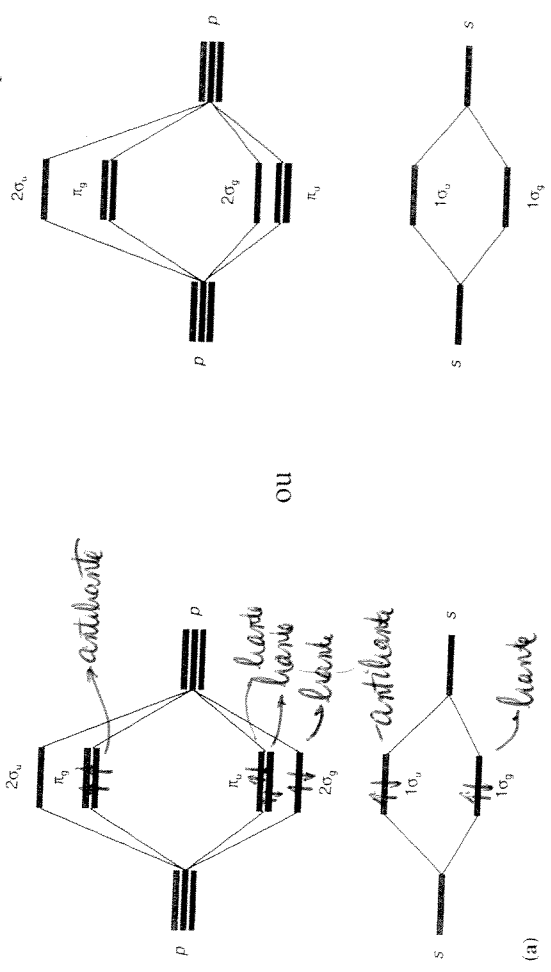
chacon: $8 \times 4 + 10 - 2 = 40e^-$

8. Pour le C_8H_n planaire cyclique, quelle forme est particulièrement stable – $C_8H_{10}^{+2}$, $C_8H_9^{+1}$, C_8H_8 , $C_8H_7^-$ ou $C_8H_6^{2-}$? Quelle règle est obéie? Dessiner le diagramme de niveaux d'énergie π montrant les occupations électroniques.



↑ Règle de Hückel

9. Les niveaux d'énergie d'une molécule homonucléaire, A_2 , sont représentés par



S_2 a une configuration de valence identique à celle de O_2 . 12 e^- de valence

a) Quelle série de niveaux d'énergie ci-haut s'applique à S_2 ?

① (a)

b) Des calculs récents sur la molécule S_2 et sur ses ions ont conduit aux résultats suivants pour la distance interatomique S-S. Interpréter l'évolution de la distance d'équilibre.

Si l'on enlève un ou deux électrons, on arrache d'électrons anti-liants occupant les OM (π_g), ainsi renforce-t la liaison. Par contre, si l'on ajoute 1 ou 2 électrons, on les place dans l'OM antibondant π_g , donc on affaiblit la liaison

②

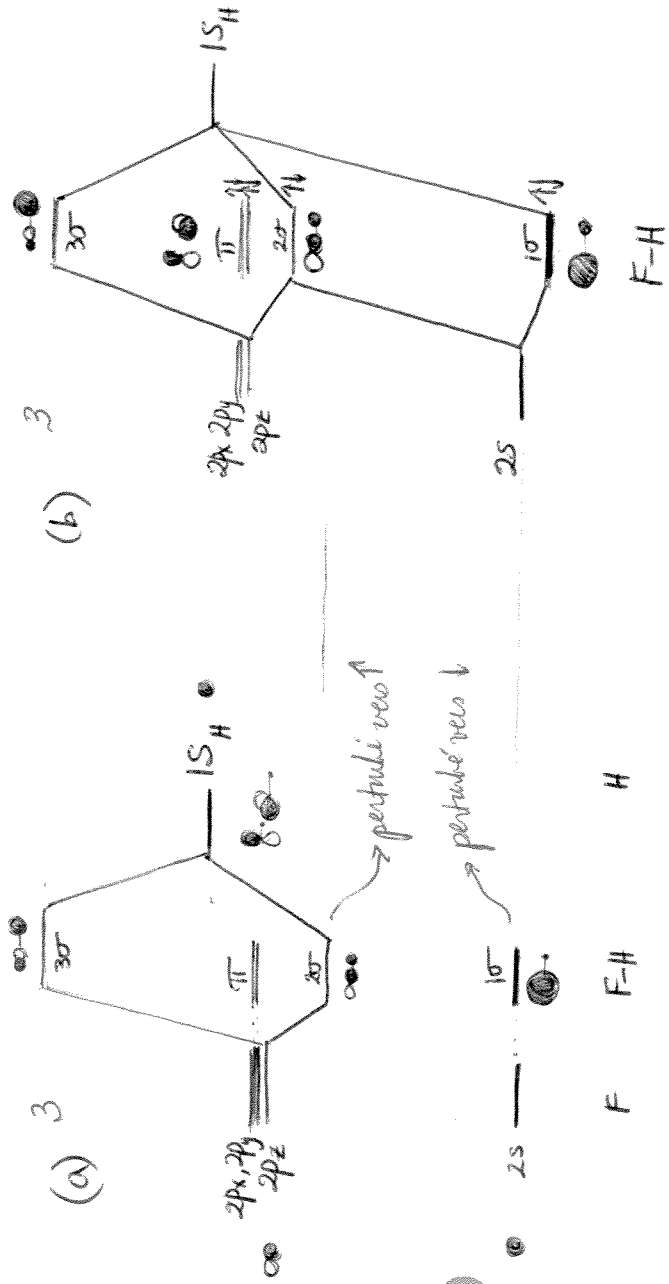
c) Ajouter au tableau l'ordre de chaque liaison. Quelle espèce est la plus stable par rapport à ses fragments?

	S_2^{2+}	S_2^{+}	S_2	S_2^{-}	S_2^{2-}
r (pm)	172	179	188	200	220
Ordre	3	2 1/2	2	1 1/2	1

③

10. Les énergies orbitales de F(2p), F(2s), F(1s) et H(1s) sont de - 18.6 eV, - 40.1 eV, et - 13.6 eV respectivement.

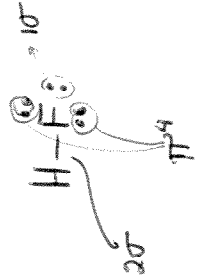
- a) Dessiner, à gauche, le diagramme d'énergie (simplifié) pour la molécule HF, y inclus les formes des orbitales atomiques et moléculaires, mais sans tenir compte du mélange **secondaire**.
 b) Or dessiner, à droite, l'effet du mélange **secondaire** sur les énergies des niveaux et sur les formes des orbitales.
 c) Montrer l'occupation des niveaux, décrire les orbitales selon la classification - liante, anti-liante ou non-liante -, et aussi selon la classification σ ou π ; et aussi déterminer l'ordre de la liaison.



8 électrons

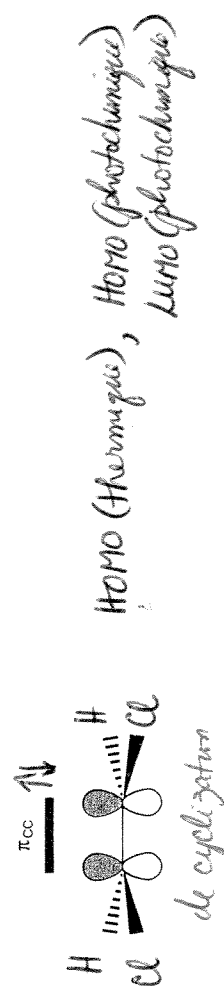
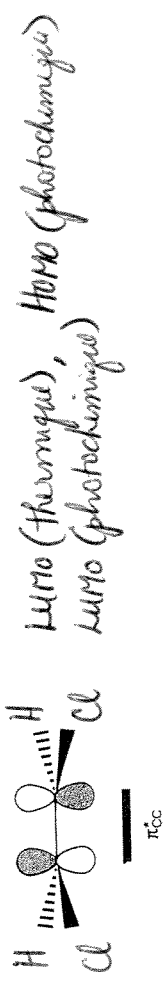
(10)

↑ non-liante effectivement
 $1\sigma^2$ 2σ² $\pi_x^2 \pi_y^2$ 3σ² ↑ anti-liante
 non-liante
 4 électrons isolés

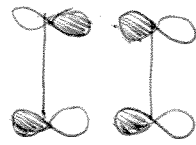


ordre = $\frac{1}{2}(8 - 0) = 1$

11. Les formes des orbitales π pour la molécule $C=C$ sont



Prédire s'il y a lieu une réaction entre deux molécules de $cis-HClC=CClH$ sous conditions thermiques et photochimiques. Est-ce qu'il y a des effets stéréochimiques?

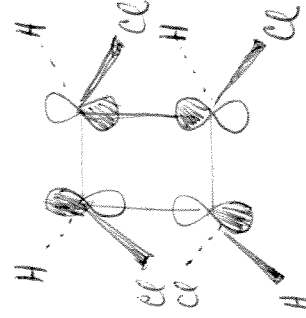
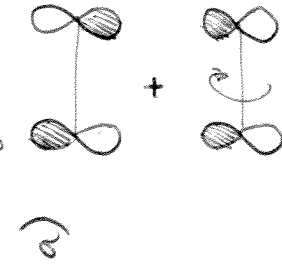


Thermique

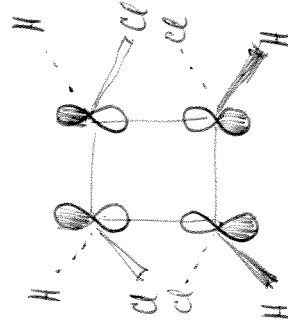
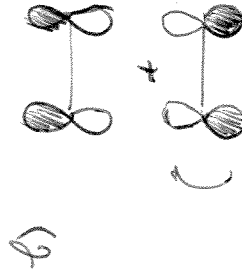
pas de réaction (à partir de linéarisation)
cis-seulement

3

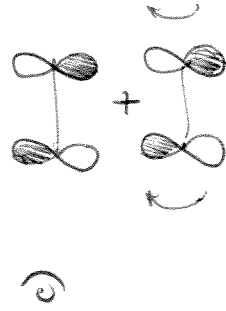
Photochimique plusieurs cas



10

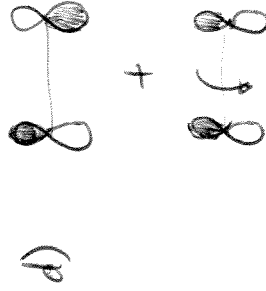


7



même

2 H's en arrière
2 H's en avant



comme en haut

3 H's en arrière
1 H en avant

12. a) Quel est la valeur de la constante de Madelung pour un sel comme le AlPO_4 . Approximer en supposant que le crystal est uni-dimensionnel.

Aide: $(1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + \dots) = \ln 2$

$$\begin{aligned}
 V &= \sum \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} & \textcircled{1} & \textcircled{2} \leftrightarrow \textcircled{3} \leftrightarrow \textcircled{4} & \textcircled{5} & \textcircled{6} & \textcircled{7} & \textcircled{8} & \textcircled{9} & \textcircled{10} \\
 &= \frac{(3)(-3)e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \times 2 + \frac{(3)(-3)e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (2d)} \times 2 - \frac{(3)(-3)e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (3d)} + \dots \\
 &= \frac{18e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \left(-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \dots \right) \\
 &= \frac{-18e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) \\
 &= \frac{-Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \underbrace{2 \ln 2}_{\text{constante de Madelung}}
 \end{aligned}$$

⑤

b) Selon la théorie de Born-Mayer, quel est le rapport des énergies nécessaires pour dissocier le AlPO_4 et le LiF cristallins. Donné que $d_* = 0.345 \text{ \AA}$, et que les distances interioniques, d , dans les cristaux de AlPO_4 et de LiF sont de 9.6 et 2.01 \AA respectivement.

$$\Delta H = V = \frac{M_{Av} e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{d} A(1 - d_*/d) \propto \frac{Z_A Z_B}{d} \left(1 - \frac{d_*}{d}\right)$$

$$\frac{\Delta H_{\text{AlPO}_4}}{\Delta H_{\text{LiF}}} = \frac{[(3)(-3)/9.6] \left[1 - 0.345/9.6\right]}{[(1)(-1)/2.01] \left[1 - 0.345/2.01\right]}$$

$$= \frac{9 \times 2.01 \times 0.9641}{9.6 \quad 0.8284}$$

$$= \textcircled{2.193}$$

⑤

Formules utiles

$$E = n^2 h^2 / (8m l^2)$$

$$\Delta E = h\nu$$

$$\nu \lambda = c$$

$$r = n^2 a_0 / Z_*$$

$$V = Z_A Z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r$$

$$V = (N_A e^2 / 4\pi\epsilon_0) (Z_A Z_B / d) A (1 - d_*/d)$$

Données utiles

$$h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$