



# Université d'Ottawa • University of Ottawa

Faculté des sciences  
Chimie

Faculty of Science  
Chemistry

## CHM 2711 Examen Final

**Date:** 22, avril, 2015

**Durée:** 3 heures

**Professeur:** H. Teitelbaum

**Nom** \_\_\_\_\_

**No. d'étudiant** \_\_\_\_\_

**Page 1 de 10**

### Attention:

1. Répondre sur les feuilles de l'examen.
  2. Cet examen est « livre ouvert » - notes de classe et examens mi-session sont acceptables.
  3. Calculatrices non-programmables sont autorisées.
  4. La valeur de chaque question est indiquée dans la marge.
- 

1. a) Calculer la fréquence d'un photon émis lors de la dés-excitation  $\text{Li}^{2+}(3p) \rightarrow \text{Li}^{2+}(1s)$ .  
b) Dans quelle région du spectre électromagnétique est-ce qu'on trouve cette émission?  
c) Calculer la valeur du rayon du  $\text{Li}^{2+}(1s)$  selon la théorie de Bohr.

- 6
1. a) Quelle est la fréquence d'un photon émis lors de la dés-excitation  $\text{Li}^{2+}(3p) \rightarrow \text{Li}^{2+}(1s)$  ?
  - b) Dans quelle région du spectre électromagnétique est-ce qu'on l'observe ?
  - c) Quelle est la valeur du rayon de  $\text{Li}^{2+}(1s)$  en Å ?

$$\begin{aligned}
 a) \quad \bar{\nu} &= R_H Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\
 &= 109678 \text{ cm}^{-1} (3)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) \\
 &= 109678 (9) \left( 1 - \frac{1}{9} \right) \\
 &= 877424 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\nu = c\bar{\nu} = 2.998 \times 10^{10} \times 877424 = 2.63 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 114 \times 10^{-6} \text{ cm} = 114 \text{ Å} = \text{UV} = 11.4 \text{ nm}$$

$$2. b) \quad r = \frac{n^2 a_0}{Z} = \frac{1^2 a_0}{3} = \left( \frac{1}{3} a_0 \right) = \frac{1}{3} \times 0.529 = 0.176 \text{ Å}$$

$$b) \Psi_{3p_z} = R_{3,1}(\rho) \cdot Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{27\sqrt{6}} \left(\frac{\rho}{a_0}\right)^{3/2} \left(4 - \frac{\rho}{3}\right) e^{-\rho/6} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

2. a) Trouver les positions des maxima / minima dans l'expression pour la fonction de répartition radiale pour la probabilité totale de trouver un électron dans l'état 3s de l'atome du genre hydrogène, en termes du rayon de Bohr,  $a_0$ .

b) Ecrire l'expression complète pour la fonction d'onde,  $\psi(3p_x)$  pour l'atome de H, en termes de  $r$ ,  $\theta$ , et  $\phi$ .

$$a) R_{3,0} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{\rho}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 2\rho + \rho^2/9) e^{-\rho/6} \text{ où } \rho = 2Zr/a_0.$$

$$R^2 r^2 \propto \rho^2 (6 - 2\rho + \rho^2/9)^2 e^{-\rho/3} = f$$

Maxima/minima lorsque  $df/d\rho = 0$ :

$$e^{-\rho/3} \left\{ 2\rho(6 - 2\rho + \rho^2/9)^2 + 2\rho^2(6 - 2\rho + \rho^2/9)(-2 + 2\rho/9) \right\} + \rho^2(6 - 2\rho + \rho^2/9)^2 e^{-\rho/3} \left(-\frac{1}{3}\right) = 0$$

$$(6 - 2\rho + \rho^2/9) \rho \left\{ 2(6 - 2\rho + \rho^2/9) + 2\rho(-2 + 2\rho/9) + \rho(6 - 2\rho + \rho^2/9)\left(-\frac{1}{3}\right) \right\} = 0$$

$$\rho(6 - 2\rho + \rho^2/9) \left\{ 12 - 4\rho + 2\rho^2/9 - 4\rho + 4\rho^2/9 + 6\rho - 2\rho^2 + \rho^3/9 \right\} = 0$$

$$\rho(6 - 2\rho + \rho^2/9) \left\{ 12 - 4\rho + 2\rho^2/9 - 4\rho + 4\rho^2/9 - 2\rho + \frac{2}{3}\rho^2 - \frac{\rho^3}{27} \right\} = 0$$

$$\rho(6 - 2\rho + \rho^2/9) \left\{ 12 - 10\rho + 4\rho^2 - \frac{\rho^3}{27} \right\} = 0$$

6 maxima/minima.

3. a) Quelle orbitale possède l'énergie la plus élevée,  $\psi(3p_x)$  ou  $\psi(3s)$  dans l'atome de Na ? Expliquer qualitativement.

b) Utiliser les règles de Slater afin de déterminer quantitativement les rayons du Na, du  $\text{Na}^+$  et du  $\text{Na}^*$  (dans lequel un électron 2p est excité à l'orbitale 3p.)

$$a) E(\psi_{3s}) < E(\psi_{3p_x}). \text{ Pénétration de } 3s$$

$$b) \text{Na: } (1s)^2 (2s^2 2p^6) (3s)^1. \quad \sigma_{3s} = 8 \times 0.85 + 2 \times 1 = 8.8, \quad Z_{\text{eff}} = 11 - 8.8 = 2.2$$

$$\text{Na}^+: (1s)^2 (2s^2 2p^6). \quad \sigma_{2p} = 7 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 4.15, \quad Z_{\text{eff}} = 11 - 4.15 = 6.85$$

$$\text{Na}^*: (1s)^2 (2s^2 2p^5) (3s^1 3p^1). \quad \sigma_{3p} = 1 \times 0.35 + 7 \times 0.85 + 2 \times 1.0 = 8.3, \quad Z_{\text{eff}} = 11 - 8.3 = 2.7$$

$$r_x(\text{Na}) = \frac{3^2 a_0}{2.2} = 4.09 a_0 = 2.165 \text{ \AA}$$

$$r_x(\text{Na}^+) = \frac{2^2 a_0}{6.85} = 0.58 a_0 = 0.309 \text{ \AA}$$

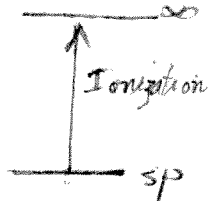
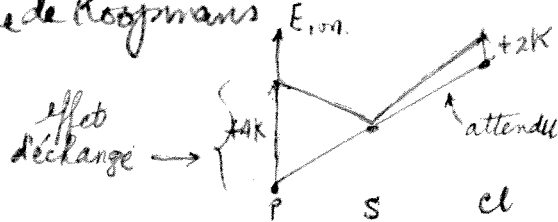
$$r_x(\text{Na}^*) = \frac{3^2 a_0}{2.7} = 3.33 a_0 = 1.764 \text{ \AA}$$

4. Expliquer qualitativement la chute en énergie d'ionisation pour l'atome de soufre, S, par rapport à ce qu'on y attendrait. Neutres IONISE penalité à ajouter à  $E_{ion}$  sat.

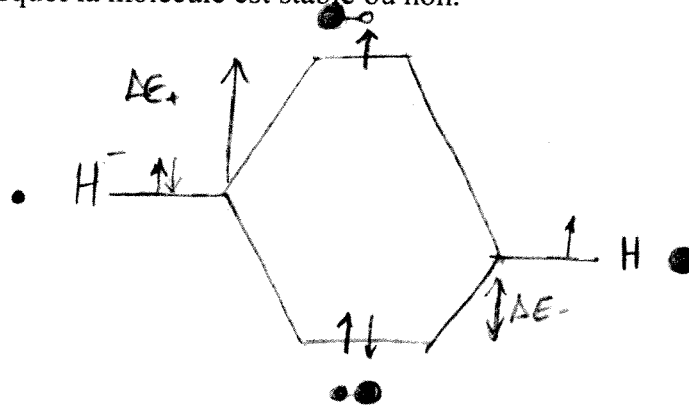
P	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	3 interactions d'échange	$\rightarrow 1$	+4K
S	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	3 "	$\rightarrow 3$	0
Cl	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	4 "	$\rightarrow 3$	+2K

(4)

Correction à la théorie de Koopmans



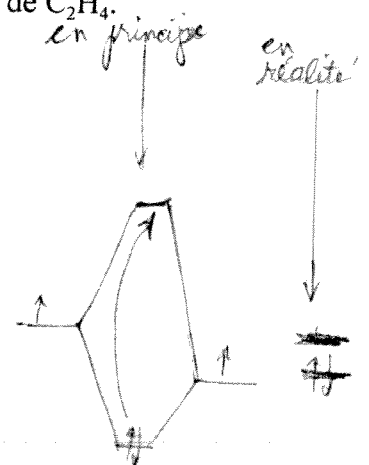
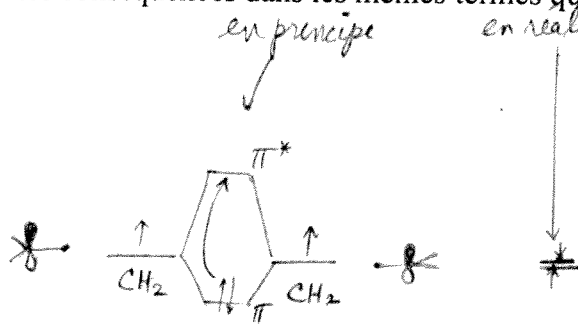
5. Dessiner un diagramme montrant les niveaux d'énergie de  $H_2^-$ . Pour référence indiquer les énergies des atomes de H isolés. Indiquer les orbitales occupées en dessinant des flèches, et expliquer pourquoi la molécule est stable ou non.



$(\Delta E_+ - 2\Delta E_-)$  peut être positive ou négative. Pas claire; mais suivant la règle pour les systèmes contenant 1 ou 3 électrons, les molécules homonucléaires sont stables

(4)

6. Qu'est-ce qui arrive à la forme géométrique et à la stabilité du formaldéhyde,  $H_2CO$ , lorsqu'un électron dans le système  $\pi$  est excité photochimiquement vers l'orbitale anti-liante. Discuter les conséquences dans les mêmes termes que l'on a utilisés en classe pour le cas de  $C_2H_4$ .



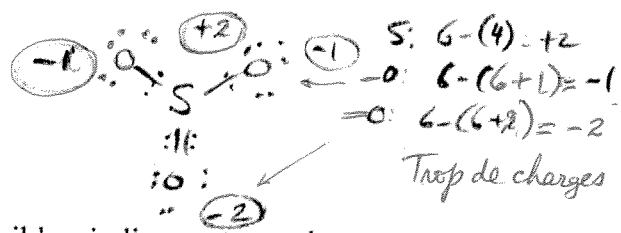
Excitation  $\pi^2 \rightarrow \pi\pi^*$   
 stable ↑  
 très instable  
 en tout - instable

Même argument pour  $CH_2O$   
 sauf que la rotation ne change pas la géométrie

pour éviter l'instabilité, liaison  $\sigma$  tourne 90°, évitant une liaison  $\pi^*$  indésirable.  
 Liaison simple

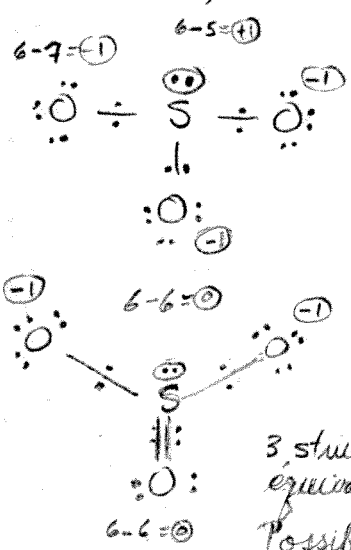


(4)

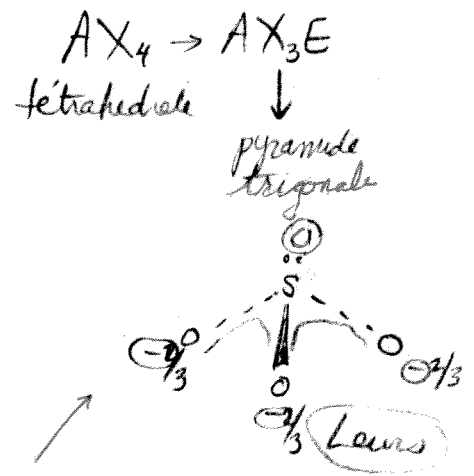


5

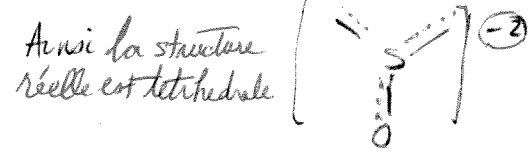
7. Pour l'ion sulfite,  $SO_3^{2-}$ ,  
 a) dessiner toutes les structures de Lewis possibles, indiquant toutes les structures de résonance et toutes les charges formelles. Quelle est la meilleure structure de Lewis?



$S: 6 \text{ él. de valence} \times 1 = 6$   
 $O: 6 \text{ él. de valence} \times 3 = 18$   
 $\frac{24}{2} = 12$   
 2 charges  
 $3 \times 2 = 6 \text{ électrons}$   
 $3 \times 6 \text{ électrons autour de O} = 18$   
 $\frac{18}{2} = 9$   
 autour de S



3 structures équivalentes.  
 Possibles structure car les charges formelles sont moindres que dans  $O=S=O$



ordre de liaison = 4/3

5

8. Montrer que les trois orbitales hybridées,  $sp^2$ , sont en fait orthogonales:

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

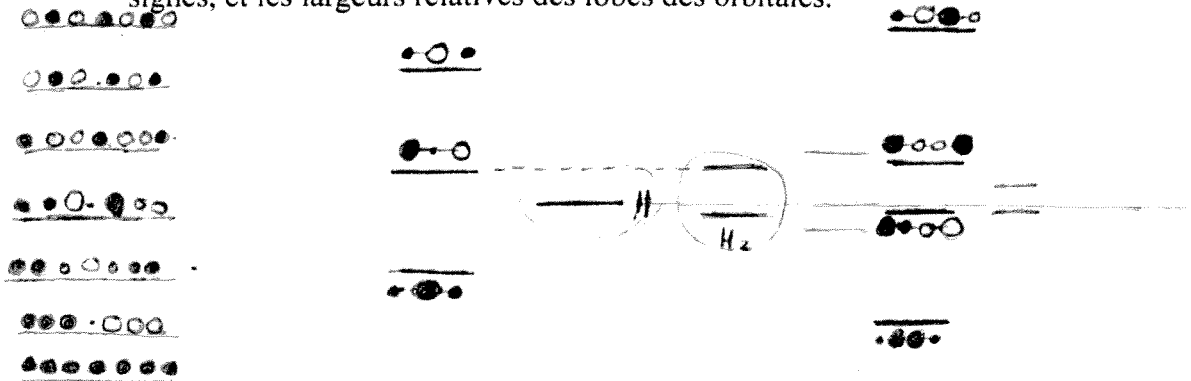
$$\int \phi_1 \phi_2 d\tau = \int \left( \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_z \right) \left( \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{\sqrt{1/6}}{\sqrt{3}}p_z + \frac{\sqrt{1/2}}{\sqrt{3}}p_y \right) d\tau = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} + 0 = 0$$

$$\int \phi_1 \phi_3 d\tau = \int \left( \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_z \right) \left( \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{\sqrt{1/6}}{\sqrt{3}}p_z - \frac{\sqrt{1/2}}{\sqrt{3}}p_y \right) d\tau = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} + 0 = 0$$

$$\int \phi_2 \phi_3 d\tau = \int \left( \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{\sqrt{1/6}}{\sqrt{3}}p_z + \frac{\sqrt{1/2}}{\sqrt{3}}p_y \right) \left( \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{\sqrt{1/6}}{\sqrt{3}}p_z - \frac{\sqrt{1/2}}{\sqrt{3}}p_y \right) d\tau = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} - \frac{1}{6} + 0 = 0$$

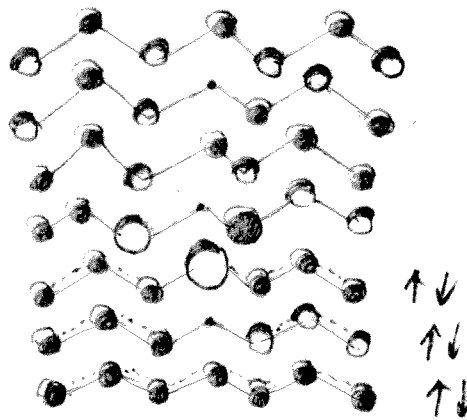
∴ orthogonale

9. a) A partir des diagrammes d'interaction montrant les énergies de H<sub>3</sub> linéaire et de H<sub>4</sub> linéaire, dessiner un diagramme d'énergie pour la molécule de H<sub>7</sub> linéaire. Inclure les formes, les signes, et les largeurs relatives des lobes des orbitales.



b) Utiliser le résultat ci-haut comme modèle pour le système- $\pi$  du heptatriène, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>, et dessiner qualitativement les niveaux d'énergie, indiquant ceux qui sont occupés par des électrons  $\pi$ .

C<sub>7</sub> H<sub>10</sub>  
 ↑ ↑  
 28 10  
 38 e<sup>-</sup> de valence  
 6 x C + 10 x C-H = 32 e<sup>-</sup>  $\sigma$   
 ∴ 6 électrons  $\pi$   
 3 niveaux occupés

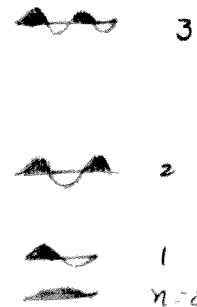


niveaux séparés également

c) Or, traiter les électrons dans le C<sub>7</sub>H<sub>10</sub> comme étant des particules dans une boîte unidimensionnelle. Comparer les énergies prédites par cette théorie avec celles dans la partie (b) ci-haut.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} = \begin{cases} 16 h^2 / 8ma^2 \\ 9 h^2 / 8ma^2 \\ 4 h^2 / 8ma^2 \\ \frac{h^2}{8ma^2} \end{cases}$$

variation quadratique en n.



formes des lobes sont similaires

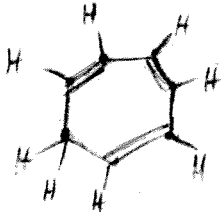
- $C_7H_6$  linéaire
- $C_7H_8$  cyclique
- $C_7H_{12}$
- $C_7H_{10}$
- $C_7H_8$

10. Dessiner qualitativement le diagramme d'interaction montrant les énergies de la molécule cyclo-heptatriène, le  $C_7H_8$  cyclique planaire. Laquelle des formes - neutre, cation, anion - possède de l'aromaticité ou de la stabilité particulière?

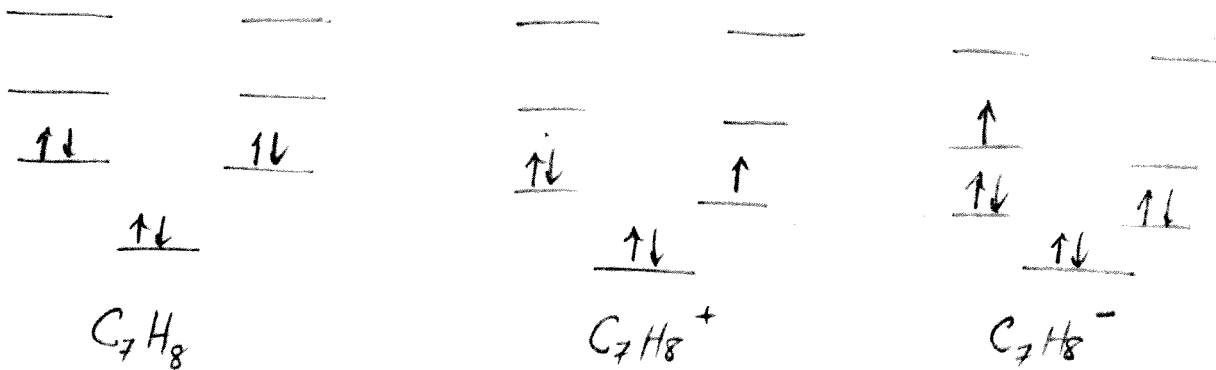
$$7 \times 4 + 8 \times 1 = 36 e^- \text{ valence}$$

$$(7 + 8) \times 2 = 30 e^- \sigma$$

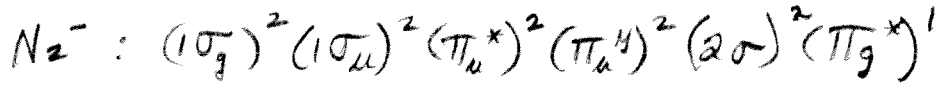
$$\frac{30 e^- \sigma}{60 e^- \pi}$$



stabilité/aromaticité particulière  
 $4n + 2 = 6$   
 $n = 1$  (règle de Hückel)



11. Basé sur le diagramme d'interaction montrant les énergies de la molécule de  $N_2$ , écrire la configuration électronique de  $N_2^-$ . Qu'est-ce qui arrive à l'ordre de la liaison, à la longueur de la liaison et à l'énergie de dissociation lorsqu'on ajoute un électron à  $N_2$  ?



$$n_e = 8$$

$$n_a = 3$$

$$n = (8 - 3) / 2 = 2\frac{1}{2} \downarrow \text{ordre réduite}$$

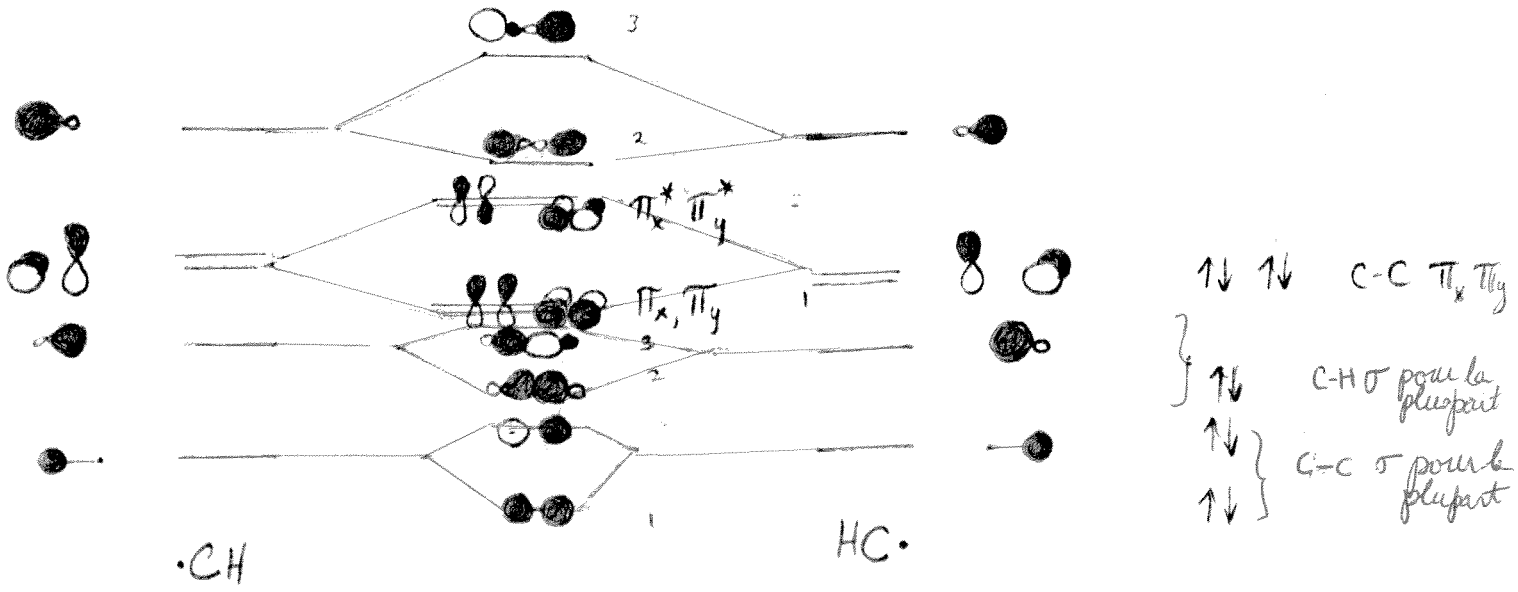
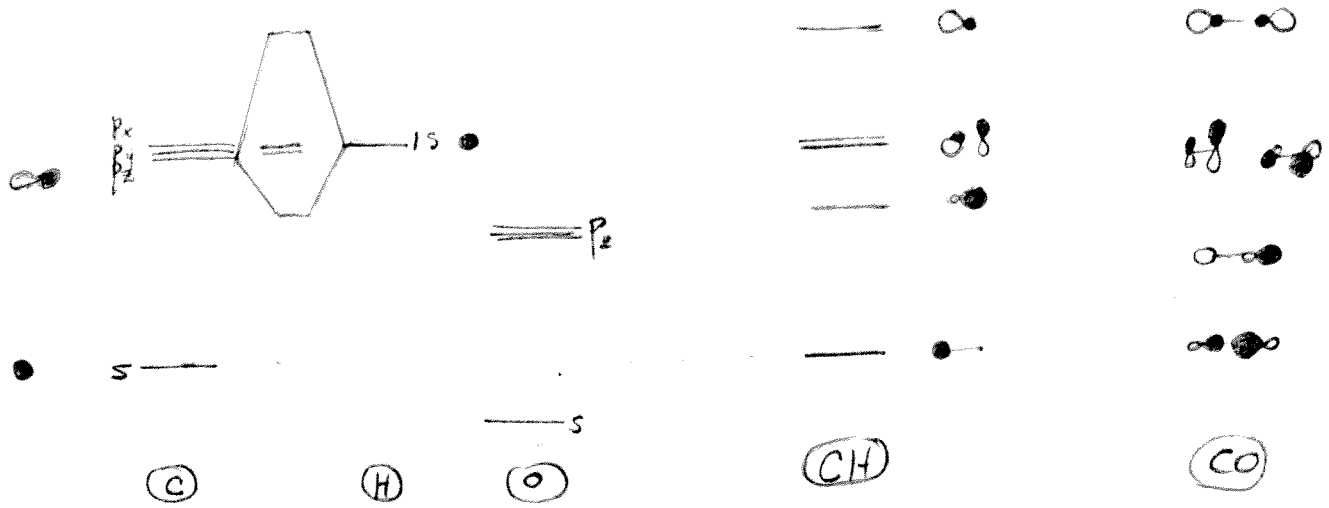
Rég augmente  $\uparrow$

Dég diminue  $\downarrow$

10

12. a) Basé sur le diagramme d'interaction montrant les énergies de la molécule de CO comme point de départ, dessiner un tel diagramme pour la molécule de CH.

b) Ensuite, utilisant le résultat de la partie (a) et la méthode utilisée en classe (pour la construction des orbitales de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), construire les orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  pour a molécule de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Montrer les formes, signes, occupations et largeurs relatives de chaque orbitale.

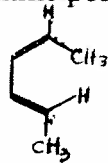


$2(4 + 1) = 10$  électrons de valence



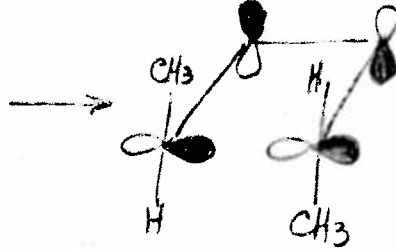
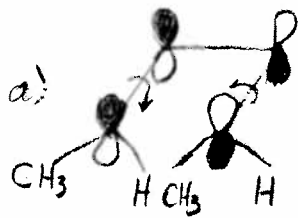
5 niveaux occupés  
 $n_b = 8$   
 $n_a = 2$  }  $n = (8-2)/2 = 3$

13. En classe nous avons discuté la réaction électrocyclique, 1,3 butadiène → cyclobutène. Ici, répéter l'argument, mais cette fois, comme point de départ, utiliser la stéréo-isomère,



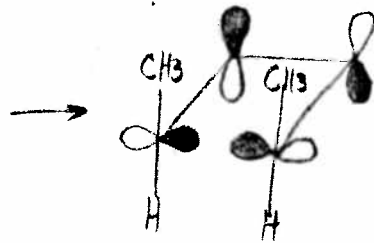
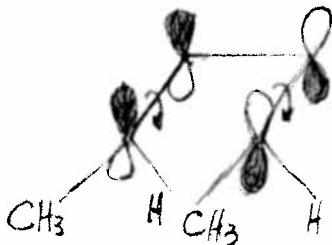
(10)

et prédire si la réaction se produit sous conditions normales ou à l'aide de la lumière ultraviolette. Si la réaction se produit, spécifier si le produit est "cis" ou "trans".

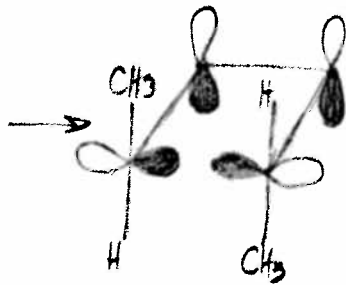
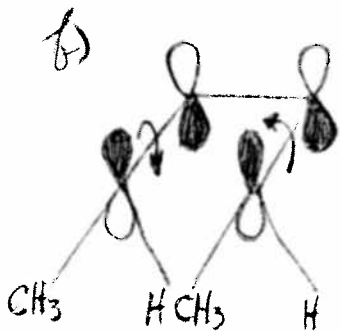


trans: pas de réaction

Thermique

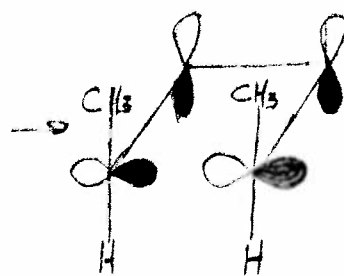
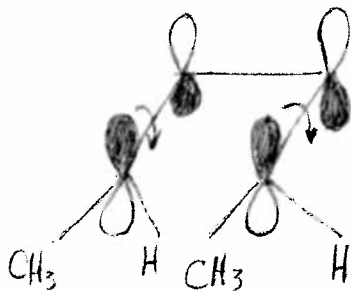


(cis) réaction



trans: réaction

Photo-chimique



cis: pas de réaction