

Chimie Générale Avancée I**Partie atomistique donnée par Clémence Corminboeuf****Jeudi 27 Janvier 2022, 8h15 – 11h15****Conditions d'examen**

- Obligation de porter un **bracelet** en lien avec votre certificat COVID.
- Le port d'un **masque couvrant la bouche et le nez** est **obligatoire** durant toute la durée de l'examen sous peine d'expulsion de la salle d'examen.
- Tous les documents nécessaires vous sont fournis.
- Les sacs doivent être fermés et déposés sous votre table avec vos affaires personnelles.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques, les **calculatrices programmables** et les smartphones sont **interdits**.
- Les candidats doivent déposer un **document d'identité** comportant une photographie en évidence sur la table. Ils devront signer une **feuille de présence** en rendant leur examen.
- Prière **de ne pas rédiger vos réponses au crayon à papier**.
- Merci de donner vos réponses sur les feuilles prévues à cet effet dans ce document. Il est autorisé de mettre une partie de la réponse sur la question elle-même. Des feuilles de brouillons seront mises à disposition. Si les feuilles de brouillon sont rendues avec l'examen, leur contenu sera considéré comme réponse à part entière.
- Prière de rendre ce document séparément de l'examen du Prof. Waser.
- Durée de l'examen : 3h00 (pour les deux parties), **sauf exceptions validées par le SAC**
- Les dessins/explications illisibles seront considérées comme fausses. Si vous vous rendez compte qu'une partie de votre réponse est incorrecte, vous devez impérativement la tracer et écrire "FAUX" à côté. Cette partie ne sera alors pas considérée.
- La partie atomistique compte pour 2/3 de AIMF et **8/27 de la note finale de chimie générale avancée I**. 35 points sont possibles à la partie atomistique de l'examen.
- **A la fin de l'examen**: Merci de contrôler avoir mis votre nom en première page, rester à votre place, donner les deux parties séparément à l'assistant et signer pour confirmer.

Matériel autorisé

- Calculatrice non programmable.
- Un tableau périodique sera **fourni**.
- Un formulaire qui vous sera **fourni**.

NOM :

Prénom :

N° Place :

Ex I :/2

Ex III :/15

Ex II :/15

Ex IV :/3

Total :/35

I. Concepts (2 pts) Ces affirmations sont-elles vraies ou fausses ?

1. (0.5 pt) Les rayons UV sont à l'échelle d'une molécule.

Vrai

2. (0.5 pt) Les microondes ont une fréquence plus élevée que les ondes infrarouges.

Faux

3. (0.5 pt) Le modèle de l'atome de Thomson coïncide avec la découverte de l'électron.

Vrai

4. (0.5 pt) La couleur des flammes associées aux éléments chimiques dépend de plusieurs nombres quantiques.

Vrai

II. Le nuage électronique (15 pts)

- (6 pts) Utilisez le modèle de la particule dans la boîte à **deux** dimensions pour décrire les niveaux d'énergie des électrons p de la molécule de benzène et répondez aux questions suivantes:
 - Schématisez les quatre premiers (i.e., les plus bas) niveaux d'énergie ($L_x = L_y = L_{\text{benz}}$) en donnant leur expression, en montrant leur dégénérescence et leur occupation (i.e., nombre d'électrons par niveau).
 - Calculez l'énergie associée à une transition au premier état excité, en prenant $L_{\text{benz}} = 240 \text{ pm}$.
 - Calculez la fréquence et longueur d'onde correspondante (in nm). (Si vous n'avez pas obtenu l'énergie au point (b), utilisez $4.0 \times 10^{-18} \text{ J}$.)

Solution:

(a) (3 points)

$$E_{N_x, N_y} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{N_x^2}{L_x^2} + \frac{N_y^2}{L_y^2} \right) = \frac{h^2}{8mL_{\text{benz}}^2} (N_x^2 + N_y^2).$$

Handwritten diagram showing the first four energy levels in a 2D box. The levels are labeled with quantum numbers (N_x, N_y) and their corresponding energy expressions. Level $(1,1)$ has energy $E = 2 \cdot \frac{h^2}{8mL^2}$ and is occupied by 2 electrons. Level $(1,2)$ has energy $E = 5 \cdot \frac{h^2}{8mL^2}$ and is occupied by 2 electrons. Level $(2,1)$ has energy $E = 5 \cdot \frac{h^2}{8mL^2}$ and is occupied by 2 electrons. Level $(2,2)$ has energy $E = 8 \cdot \frac{h^2}{8mL^2}$ and is occupied by 2 electrons.

- 1 pt: energy expression (0.5 if a wrong constant)
- 1 pt: quantum numbers
- 0.5 pt: degeneracy (0.25 for partially correct)
- 0.5 pt: occupancy (0.25 for partially correct)

(b) (1.5 points)

$$E_{N_x, N_y} = \frac{h^2}{8mL_{\text{benz}}^2} (N_x^2 + N_y^2)$$

The transition is $(2, 1) \rightarrow (2, 2)$.

$$\Delta E = E_{2,2} - E_{1,2} = \frac{3h^2}{8mL_{\text{benz}}^2} \approx 3.14 \times 10^{-18} \text{ J} = 19.6 \text{ eV}$$

- 0.5 pt: transition
- 0.5 pt: diff. formula
- 0.5 pt: final number

(c) (1.5 points)

- $\Delta E = 3.14 \times 10^{-18} \text{ J}$, $\nu = \frac{\Delta E}{h} = 4.7 \text{ PHz}$, $\lambda = \frac{c}{\nu} \approx 63 \text{ nm}$.
- $\Delta E = 4.0 \times 10^{-18} \text{ J}$, $\nu = 6.0 \text{ PHz}$, $\lambda \approx 50 \text{ nm}$.
- 0.5 pt: expression for ν from ΔE
- 0.5 pt: expression for λ from ν
- 0.5 pt: final number for a given ΔE (0.25 pt for ν only)

2. (2 pts) Principe d'incertitude: Si l'on suppose que le rayon de l'orbite de Bohr $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ est connu à 1% près, calculez l'incertitude minimum sur la vitesse de l'électron. Qu'en concluez-vous ?

Solution:

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m_e}, \quad \Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2},$$

$$\Delta v \geq \frac{\hbar}{2m_e \Delta x} = \frac{\hbar}{2m_e a_0} \cdot 100 \approx 1.09 \times 10^8 \text{ m/s}.$$

Approximately $c/3$. In agreement with the uncertainty principle we cannot know p (Δp is huge) when x is known with a high precision (Δx is small).

- 0.5 pt: correct uncertainty principle (0.25 for $\leq$ instead of $\geq$)
- 0.5 pt: final expression
- 0.5 pt: correct number (0.25 pt for ± 3 orders of magnitude)
- 0.5 pt: any relevant discussion (+0.25 pt for comparison of a wrong number with c)

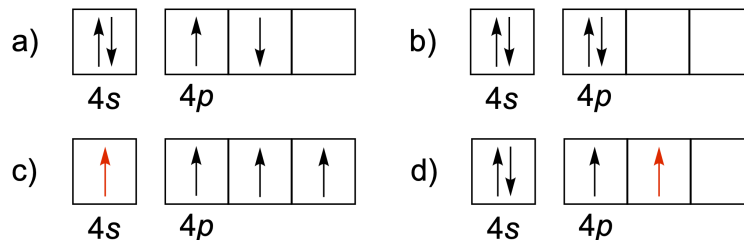
$\lambda = h/p$ (de Broglie), $\lambda = 2\pi a_0$ (Bohr), thus

$$v = \frac{h}{2\pi a_0 m_e} = \frac{\hbar}{a_0 m_e} \text{ (50 times less than the uncertainty)}$$

3. (1 pt) Lorsqu'un atome de chlore est excité par la chaleur ou la lumière, l'un de ses électrons de valence peut être promu à un niveau d'énergie plus élevé. Indiquez la configuration électronique la plus vraisemblable pour l'état excité le plus bas possible d'un atome de chlore excité.

Solution: Cl*: $[\text{Ne}]3s^2 3p^4 4s^1$ / $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$ (0.5 pt for wrong period or 0.5 pt for forgotten or extra electrons but the correct excitation or 0.5 pt for a wrong spin multiplicity on a scheme)

4. (3 pts) Chacune de ces configurations de la couche de valence est possible pour un atome neutre d'un certain élément. (a) Quel est cet élément et (b) quelle configuration représente l'état fondamental ? (c) Donnez toutes les combinaisons possibles des quatre nombres quantiques associés à chacun des électrons indiqué en rouge. (d) Combien de surfaces nodales de chaque type, ces deux orbitales possèdent-elles ?



Solution:

(a) (0.5 pt) $[*]4s^2 4p^2 / [*]4s^1 4p^3 \rightarrow [Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2 / [Ar]3d^{10} 4s^1 4p^3 \rightarrow {}_{32}\text{Ge}$ (germanium)

(b) (0.5 pt) configuration **d)** (0.25 pt for configuration from answer (a))

(c) (1 pt: 0.5 pt for each orbital, -0.25 pt for each mistake)

c) $n = 4, l = 0, m = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$

d) $n = 4, l = 1, m = -1, 0, 1, m_s = \pm \frac{1}{2}$

(d) (1 pt: 0.25 for each number; 0.25 if only the total number is given)

c): $l = 0$, thus 0 angular and $n - l - 1 = 4 - 0 - 1 = 3$ radial

d): $l = 1$, thus 1 angular and $n - l - 1 = 4 - 1 - 1 = 2$ radial

5. (3 pts) Répondez aux questions suivantes concernant l'atome de carbone. (a) Une somme de combien de termes correspondants à la répulsion électron-électron l'Hamiltonien contient-il ? (b) Quelle approximation peut être utilisée en remplacement de ces termes ? (c) Comment obtenir ces termes de remplacement ?

Solution:

(a) (1 pt)

6 electrons, thus $6(6 - 1)/2 = 15$ pair interactions (0.5 pt for 30).

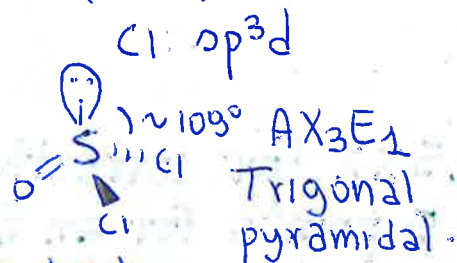
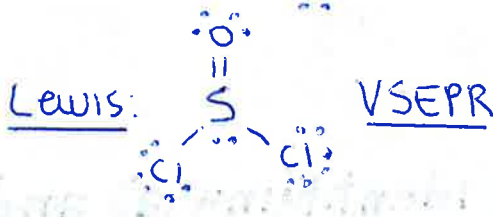
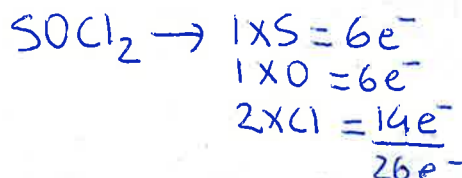
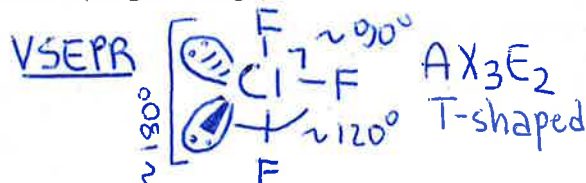
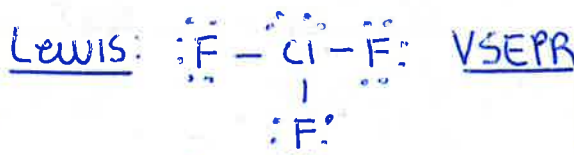
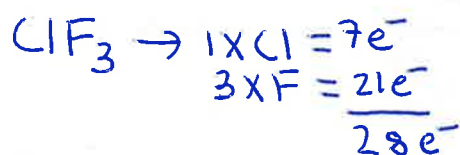
(b,c) (2 pt max) 1 pt for each:

- Using Z_{eff} instead of Z
- Règles de Slater
- Z_{eff} is calculated

III. Structures électroniques et liaison chimique (15 pts)

IF b) and d) are correct, but a) or c) are also drawn: -0.5 points

1. (2.5 pts) Les structures suivantes existent-elles (oui ou non) ? Si oui, dessinez leurs structures de Lewis et VSEPR (en précisant les angles approximatifs). (a) LiH_2 (b) ClF_3 (c) NCl_5 (d) SOCl_2 . Si la structure existe, donnez l'hybridation des atomes (en gras rouge).



0.5 x 2 For Lewis structures

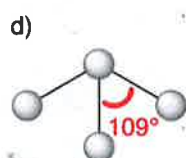
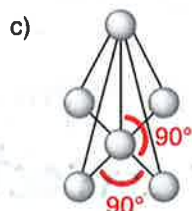
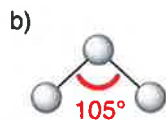
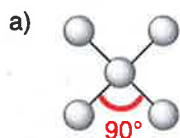
0.5 x 2 For VSEPR structures

0.5 For hybridization

(needs to be drawn clearly or angles indicated, otherwise -0.25)

2. (2 pts) Voici des modèle VSEPR de molécules :

(a) Dans chaque cas, indiquez s'il doit/peut y avoir ou s'il ne peut pas y avoir un ou plusieurs doublets libres sur l'atome central (en donnant leur nombre exact). (b) Pour trois de ces cas, donnez un exemple de molécules correspondant.



a) AX_4E_2 eg XeF_4

b) AX_2E_2 eg H_2O

c) AX_6E_0 eg ClF_6 , IF_6

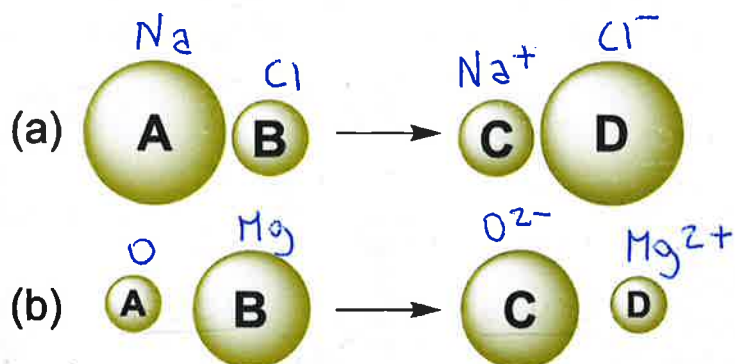
d) AX_3E_1 eg NH_3

0.35 x 4 (VSEPR structures)

0.2 x 3 (example molecules)

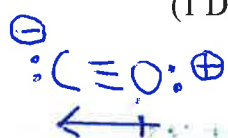
Number of lone pairs must be clear and unambiguous

3. (3 pts) Deux réactions sont schématisées ci-dessous : l'une entre des atomes de magnésium et des atomes d'oxygènes, et l'autre entre des atomes de sodium et des atomes de chlore. (a) Identifiez chaque élément et ion formés en justifiant votre réponse. (b) Quel ion est le plus dur/mou (une réponse pour chaque avec justification).



0.5x2 for correctly identifying a) and b)
 0.5 points for an appropriate justification (relative size of atoms/ions, trends in atomic radii across the periodic table)
 $Na > Cl$, $Mg > O$, $Na^+ < Cl^-$, $Mg^{2+} < O^{2-} \rightarrow 0.25 \times 2$ for correctly assigning relative size (independently of a) & b))
 Mg^{2+} harder than Na^+ (smaller, higher charge) 0.5x2 for justification
 Cl^- softer than O^{2-} (larger, smaller charge)

4. (3 pts) La longueur des liaisons CO pour les molécules CO et CO₂ sont de 116.3 pm 112.8 pm
 (a) Laquelle de ces molécules possède un moment dipolaire $\mu \neq 0$ et quelle est sa longueur de liaison (justifiez chaque réponse). (b) En sachant que les charges partielles portées par chacun des atomes sont de +/- 0.022, (c) quel est le pourcentage de ionicité et (d) quel est le moment dipolaire de la molécule et quelle est la direction de ce moment dipolaire ?
 (1 Debye = 3.34×10^{-30} C·m).



$\mu \neq 0$, direction from O to C
 0.5 (+ve to -ve)
 Triple bond, shorter: 112.8 pm
 0.5



a) 0.5+0.5 For correct assignment

c) 2% 1 point

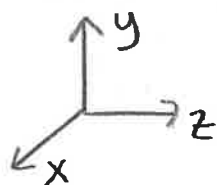
d) 0.5 For correct dipole direction

$$\mu_{theo} = 112.8 \text{ pm} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 5.41 \text{ D}$$

$$2\% = \frac{\mu_{obs}}{\mu_{theo}} \rightarrow \mu_{obs} = 0.11 \text{ D}$$

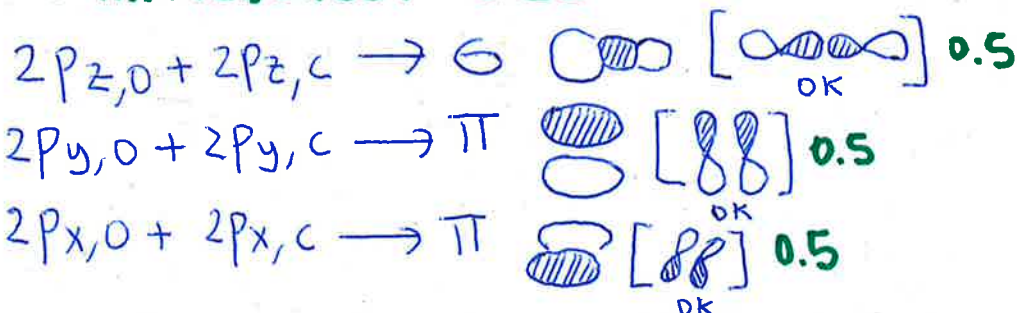
[0.5 points for either expressions correct, with appropriate units & bond length]

5. (1.5 pts) Représentez toutes les orbitales moléculaires liantes de la molécule étudiée lors du point précédent.

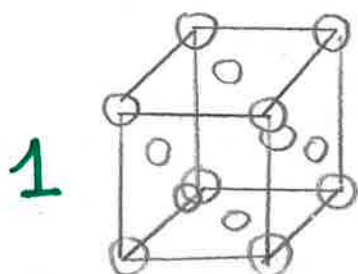


z-axis along internuclear distance
if mislabelled: -0.25

**-0.25 if
 phase not
 shown**



6. (2 pts) L'aluminium cristallise dans un système cubique faces centrées. (a) Schématisez la maille élémentaire et (b) déterminez le nombre d'atomes par maille élémentaire.

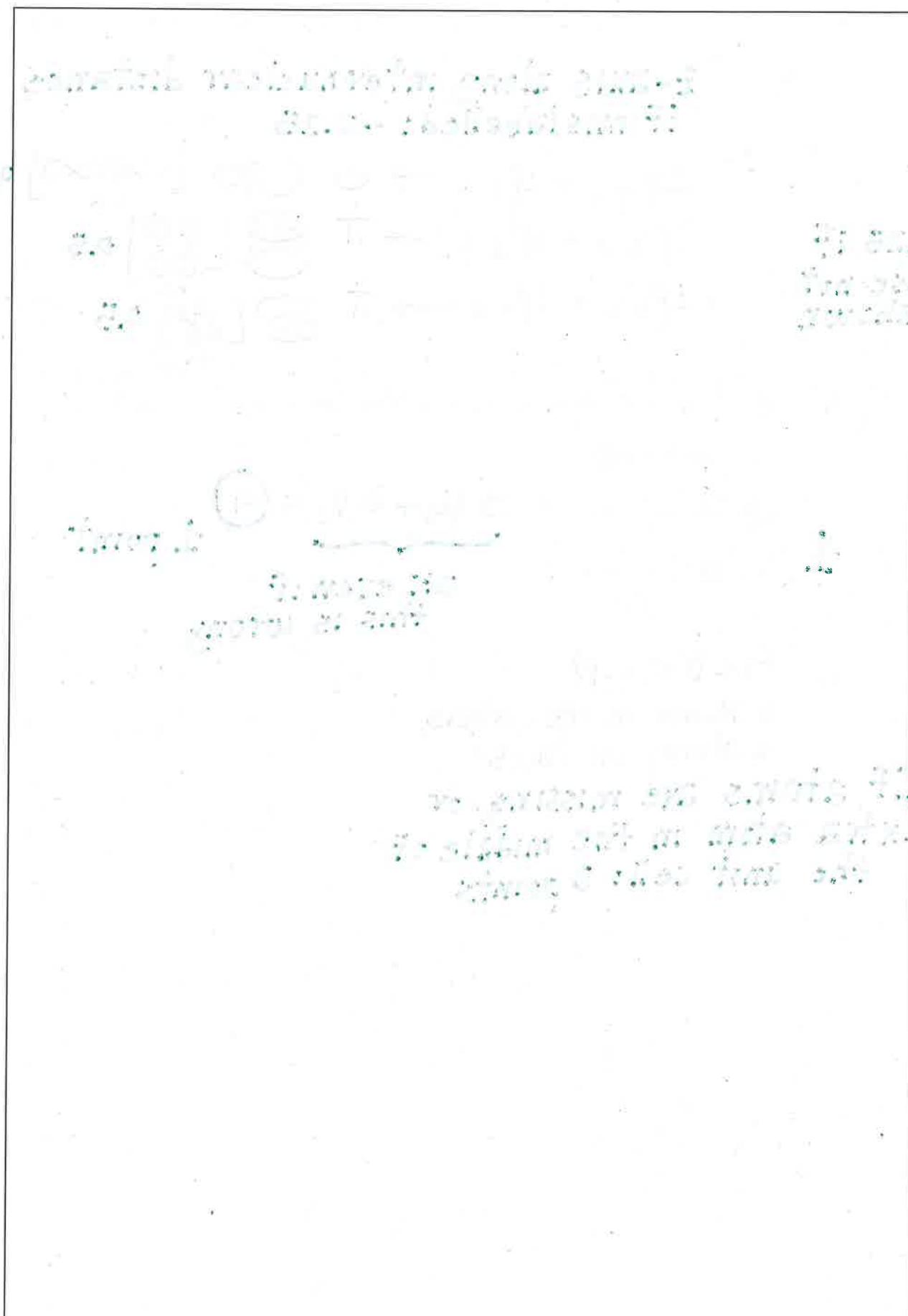


$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = \textcircled{4}$ **1 point**
**OK even if
 this is wrong**

FCC (i.e., CCP)

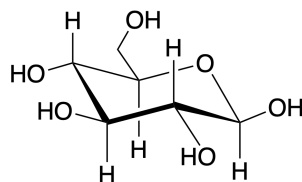
8 atoms on the corners,
 6 atoms on faces

**If atoms are missing, or
 extra atom in the middle of
 the unit cell: 0 points**

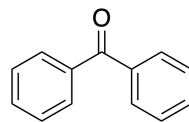


IV. Interactions intermoléculaires (3 pts)

1. (3 pts) Considérez les structures du méthane, du glucose et du benzophénone et répondez aux questions suivantes : (a) Quelles types de forces lient ces molécules sous forme de solide moléculaire ? (b) Rangez ces solides dans l'ordre des points de fusion croissants en justifiant votre réponse. (c) Bonus 1 pt: donnez l'état (solide, liquide ou gazeux) à température et pression ambiantes.



Glucose



Benzophénone

(a, 2 Pt) Méthane : **Van der Waals**

Glucose : **Van der Waals, Dipôle-Dipôle, Liaisons Hydrogène (H-bond)**

Benzophénone : **Van der Waals, Dipôle-Dipôle**

(b, 1 Pt) **Méthane < Benzophénone < Glucose**

Les points de fusion corrént avec la force relative des interactions intermoléculaires.

L'interaction des molécules de méthane est régie seulement par les forces de Van der Waals (dispersion de London) qui sont plus faibles que les interactions dipôle-dipôle qui dominent les molécules de benzophénone. D'autre part, les interactions dipolaires de la benzophénone sont plus faibles que les fortes liaisons hydrogènes qui gouvernent les molécules de glucose.

Bonus (c, 1 Pt) Méthane : **Gaz**

Benzophénone : **Solide** (Liquide aussi accepté)

Glucose : **Solide**