

Chimie Générale Avancée I

Partie atomistique donnée par Clémence Corminboeuf

Mercredi 20 Janvier 2021, 16h15 – 19h15

**Conditions d'examen**

- Tous les documents nécessaires vous sont fournis.
- Le port d'un masque couvrant la bouche et le nez est obligatoire durant toute la durée de l'examen.
- Les sacs doivent être fermés et déposés sous votre table avec vos affaires personnelles.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques, les calculatrices programmables et les smart phones 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. L'atome (2 pts)** Ces affirmations sont-elles vraies ou fausses ?

1. (0.5 pt) La chimie s'intéresse aux changements dans le nuage électronique mais pas dans le noyau.
2. (0.5 pt) Le proton est insécable (*i.e.*, indivisible).
3. (0.5 pt) Le noyau a été découvert par Niels Bohr.
4. (0.5 pt) L'échelle atomique est de l'ordre de  $10^{-15}$  m.

0.5pt chaque

1. Vrai
2. Faux
3. Faux
4. Faux

## II. Le nuage électronique (15 pts)

1. (5 pts) Dans le cours, nous avons dérivé les niveaux d'énergies possibles et les fonctions d'onde associées pour une particule dans une boîte à une et trois dimensions. (a) Donnez les mêmes expressions (énergies et fonctions d'onde) correspondants à une boîte carrée **bidimensionnelle** de côté  $L = 2 \text{ nm}$  (*i.e.*, un plan carré). (b) L'un (ou plusieurs) de ces niveaux est-il dégénéré et si oui, donnez les valeurs des nombres quantiques  $n_1$  et  $n_2$  pour lesquels ces dégénérescences apparaissent pour les trois premiers cas.

(c) Quelle est la longueur d'onde correspondant à la première transition électronique (utilisez la masse de l'électron). Cette première transition électronique est-elle dans la région visible du spectre électronique ?

(a) 2 pts (1 pt pour chaque expression)

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

$$\Psi(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right)$$

(b) 1.5 pts (+0.5 pt par réponse correcte)

1<sup>er</sup> cas:  $(n_x, n_y) = (1, 2)$  et  $(2, 1)$

2<sup>e</sup> cas:  $(n_x, n_y) = (1, 3)$  et  $(3, 1)$

3<sup>e</sup> cas:  $(n_x, n_y) = (2, 3)$  et  $(3, 2)$

(c) 1.5 pts (+1 pt pour l'expression correcte de  $\Delta E$ , +0.5 pt pour la valeur numérique correcte)

La première transition:  $(n_x, n_y) = (2, 1) \rightarrow (1, 1)$

$$\Delta E = E_{2,1} - E_{1,1} = \frac{h^2}{8mL^2} (4 + 1 - 1 - 1) = \frac{3 h^2}{8 m L^2}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8 \pi c m L^2}{3 h} = \frac{8 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} \cdot 4 \cdot 10^{-18}}{3 \cdot 6.626 \cdot 10^{-34}} \approx 4.44 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 4400 \text{ nm}$$

La première transition n'est pas dans la région visible, mais dans la région infrarouge.

2. (3 pts) Une enseignante a utilisé divers types de rayonnements électromagnétiques en allant au restaurant pour déjeuner : elle a regardé le feu vert, écouté la radio de la voiture, été frappée par un rayon cosmique en entrant dans le restaurant et a pris un plat sur une table de service chauffée par une lampe infrarouge. Complétez le tableau suivante et faites correspondre chaque type de rayonnement avec l'événement correspondant:

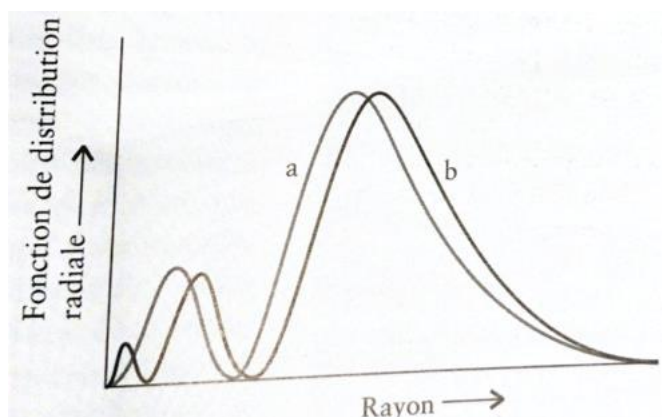
| Fréquence                                          | Longueur d'onde                        | Énergie du photon                                  | Événement               |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------|
| <b><math>6.0 \times 10^8 \text{ Hz}</math></b>     | 50 cm                                  | <b><math>4.0 \times 10^{-25} \text{ J}</math></b>  | <b>Radio</b>            |
| <b><math>5.55 \times 10^{14} \text{ Hz}</math></b> | 540 nm                                 | <b><math>3.68 \times 10^{-19} \text{ J}</math></b> | <b>Feu vert</b>         |
| <b><math>3.2 \times 10^{14} \text{ Hz}</math></b>  | <b>946 nm</b>                          | $2.1 \times 10^{-19} \text{ J}$                    | <b>Lampe infrarouge</b> |
| $3 \times 10^{21} \text{ Hz}$                      | <b><math>10^{-13} \text{ m}</math></b> | <b><math>2 \times 10^{-12} \text{ J}</math></b>    | <b>Rayon cosmique</b>   |

Événement:

4 réponses correctes: +1 pt, 2-3 réponses correctes: +0.5 pt, <2 réponses correctes: 0 pt

Autres : +0.25 pt par réponse correcte

3. (2 pts) Ce graphe montre la fonction de distribution radiale des orbitales 3s et 3p de l'atome d'hydrogène. Identifiez chaque courbe et expliquez comment vous faites votre choix.



Attribution: +1 pt  
Justification: +1 pt

Une orbitale de nombre quantique  $n$  et  $l$  possède  $n-l-1$  nœuds radiaux.

**3s:**  $n-l-1 = 3-0-1 = 2$  nœuds radiaux → courbe **b**

**3p:**  $n-l-1 = 3-1-1 = 1$  nœud radial → courbe **a**

4. (2 pts) Les niveaux énergétiques des ions hydrogénoïdes (*i.e.*, monoélectroniques) de numéro atomique  $Z$  diffèrent de ceux de l'hydrogène par un facteur  $Z^2$ . Prédisez la longueur d'onde de la transition  $2s \rightarrow 1s$  de  $\text{He}^+$ .

1 pt. expression

1 pt. valeur numérique

$$\omega = 1/\lambda = Z^2[1/(n_1^2) - 1/(n_2^2)] \text{ avec } n_2 > n_1$$

$$\omega = 32910000 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = 1/\omega = 3.039 \times 10^{-8} \text{ m} = ca. 30 \text{ nm}$$

5. (2 pts) Combien d'électrons peuvent-ils avoir ces nombres ces nombres quantiques : (a)  $n=3, l=1$  ; (b)  $n=5, l=3, m_l=-1$  ; (c)  $n=2, l=1, m_l=0$  ; (d)  $n=7$  ?

0.5 pts chaque

- a) 6;
- b) 2;
- c) 2;
- d) 98.

- e) (1 pt, juste ou faux) Entourez les sous-couches qui ne peuvent pas exister dans un atome : (a) 2d, (b) 4g, (c) 6f, (d) 4d.

1 pt. réponse correcte

2d, 4g



Page supplémentaire pour vos réponses

### III. Structures électroniques et liaison chimique (15 pts)

1. (1.5 pt) Dans chacun de ces couples, quel est le ion qui a le *plus grand* rayon ionique : (a)  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ; (b)  $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  ; (c)  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ .

+0.5 point par réponse correcte

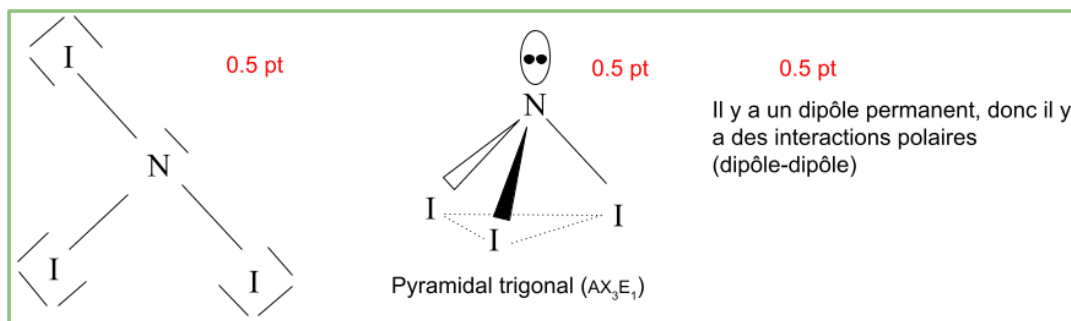
- a)  $\text{Ba}^{2+}$
- b)  $\text{As}^{3-}$
- c)  $\text{Sn}^{2+}$

2. (4 pts) Quelle est l'hybridation des atomes suivants (en gras rouge) ? (a)  $\text{BeH}_2$  (b)  $\text{XeF}_4$  (c)  $\text{BF}_3$  (d)  $\text{H}_2\text{C}\text{CCH}_2$ . Donnez en nomenclature VSEPR ( $\text{AX}_n\text{E}_m$ ) la structure et le nom de la forme géométrique pour a-c. Donnez les charges formelles pour les structure c et d.

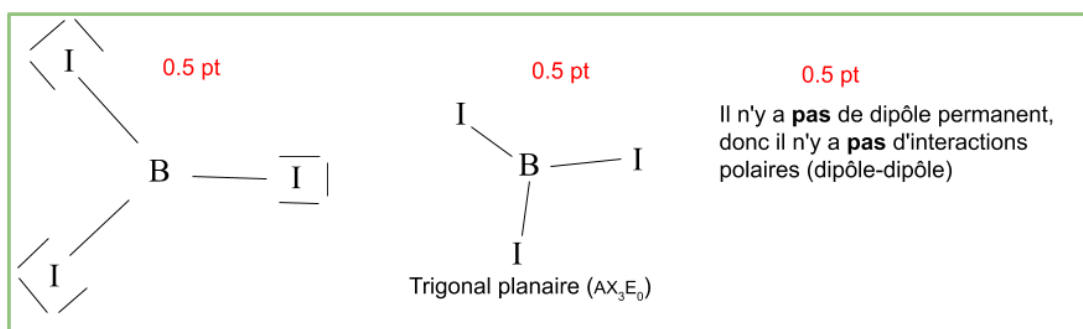
|                                                                                                                       | $\text{BeH}_2$ | $\text{XeF}_2$          | $\text{BF}_3$      | $\text{H}_2\text{CCCH}_2$        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------|--------------------|----------------------------------|
| <b>Hybridation</b><br>+1 point pour la totalité des réponses;<br>-0.5 point par erreur                                | $sp$           | $sp^3d^2$               | $sp^2$             | $sp$ (gauche)<br>$sp^2$ (droite) |
| <b>VSEPR (<math>\text{AX}_n\text{E}_m</math>)</b><br>+1 point pour la totalité des réponses;<br>-0.5 point par erreur | $\text{AX}_2$  | $\text{AX}_4\text{E}_2$ | $\text{AX}_3$      |                                  |
| <b>Nom de la forme</b><br>+1 point pour la totalité des réponses;<br>-0.5 point par erreur                            | Linéaire       | Plan carré              | Triangulaire plane |                                  |
| <b>Charges formelles</b><br>+1 point pour la totalité des réponses;<br>-0.5 point par erreur                          |                |                         | 0 sur chaque atome | 0 sur chaque atome               |

3. (3 pts) Dessinez la structure de Lewis de (a)  $\text{NI}_3$  et (b)  $\text{BI}_3$ . Nommez la forme moléculaire (*i.e.*, VSEPR) et indiquez si chacune de ces molécules peut participer à des interactions dipôle-dipôle.

a)



b)



4. (1.5 pt) L'un des composés ci-dessous n'existe pas. Utilisez les structures de Lewis pour l'identifier. (a)  $\text{C}_2\text{H}_2$  ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_4$  ; (c)  $\text{C}_2\text{H}_6$  ; (d)  $\text{C}_2\text{H}_8$ .

Identification du composé  $\text{C}_2\text{H}_8$ : +1 point

Une structure de Lewis quelconque en guise de raisonnement: +0.5 point

Le composé  $\text{C}_2\text{H}_8$  ne peut pas exister

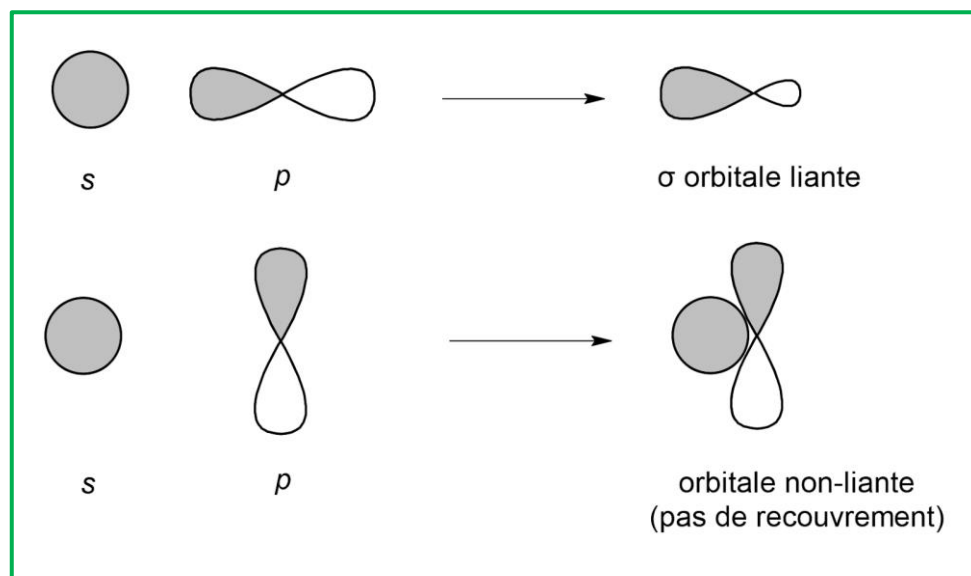
5. (2.5 pts) Une orbitale  $s$  et une orbitale  $p$  d'atomes différents peuvent se recouvrir pour former des orbitales moléculaires. L'une de ces interactions donne une orbitale  $\sigma$  liante et l'autre non-liante. (a) Dessinez les schémas qui représentent ces deux types de recouvrement. (b) Ces combinaisons non-liantes apparaissent-elles dans le diagramme d'orbitales de la molécule HF ?

Une orbitale liante: +1 point

Une orbitale non-liante: +1 point

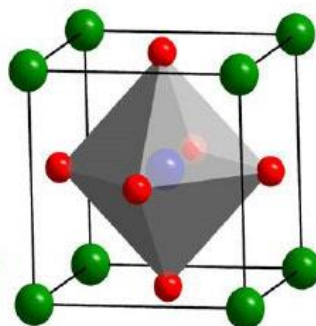
Une réponse correcte: + 0.5 point

a)



b) Non.

6. (2.5 pts) (a) Dans la maille d'un oxyde de niobium, il y a un ion oxyde au milieu de chaque arête et un ion niobium au centre de chaque face. Quelle est la formule de cet oxyde (*i.e.*, combien d'atomes de chaque type) ? Justifiez votre réponse. (b) La structure ci-dessous peut-elle correspondre à la pérovskite  $\text{PbVO}_3$  ? Justifiez votre réponse.



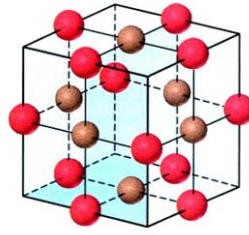
- a) Nombre d'atomes de niobium + justification: 0.5 point  
 Nombre d'atomes d'oxygène + justification: 0.5 point  
 Formule de l'oxyde: 0.5 pt  
 b) Une réponse correcte: 0.5 pt  
 Une justification: 0.5 pt

a) La maille contient:

Oxygène (O):  $12 \cdot \frac{1}{4} = 3$

Niobium (Nb):  $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$

Formule: NbO



b) Atomes bleus:  $1 \cdot 1 = 1$

Atomes verts:  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

Atomes rouges:  $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$

Formule générale: ABC<sub>3</sub>

Oui, la structure peut correspondre à la perovskite PbVO<sub>3</sub>.

Page supplémentaire pour vos réponses

#### IV. Interactions intermoléculaires (3 pts)

1. (2 pts) Expliquez les informations ci-dessous en fonction du type et de l'intensité des forces intermoléculaires. (a) le point de fusion du xénon solide est  $-112^{\circ}\text{C}$  et celui de l'argon solide  $-189^{\circ}\text{C}$ . (b) Le point d'ébullition du pentane,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  est  $36.1^{\circ}\text{C}$  alors que celui du 2,2-diméthylpropane (neopentane), est  $9.5^{\circ}\text{C}$ .

1 pt chaque réponse correcte

a) Le xénon a plus d'électrons. Par conséquent, les interactions de dispersion sont plus fortes et le point d'ébullition est plus élevé.

b) Le nombre d'électrons est le même, mais la longue chaîne du pentane rend les interactions de dispersion plus longues et la surface plus grande. Cela rend les interactions de dispersion plus fortes.

2. (1 pt) Parmi ces molécules, entourez celles qui peuvent former des liaisons hydrogènes.  
(a)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (b)  $\text{H}_2\text{S}$  (c)  $\text{CHCl}_3$  (d)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

0.5 pt chaque

(a) et (d)