

Chimie Générale Avancée I

Partie atomistique donnée par Marinella Mazzanti

Jeudi 25 Janvier 2024, 9h15 – 12h45

Conditions 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**, les smartphones et les montres connectées 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 sera **fourni**.

NOM :

Prénom :

N° Place :

Ex I :/2

Ex III :/15

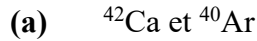
Ex II :/15

Ex IV :/3

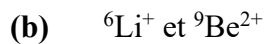
Total :/ 35

I. Noyau atomique et radioactivité (5 pts)

1. (1 pts) En quoi les atomes suivants sont-ils équivalents ? En quoi sont-ils différents ?



a) équivalent : nombre de neutrons ; différent : nombre de protons et électrons 0.5pt /1



b) équivalent : nombre d'électrons ; différent : nombre de protons et neutrons 0.5pt /1

2. (2 pts) Sachant que l'oxygène (^{16}O et ^{18}O), le chlore (^{35}Cl et ^{37}Cl) et l'hydrogène (^1H et ^2H) ont chacun deux isotopes naturels, quelles sont les masses possibles (en uma) des molécules d'eau (i.e., H_2O) et de HCl ? Combien de pics ces deux molécules auront-elles sur leur spectre de masse en assumant aucune dissociation (justifiez votre réponse) ?

H_2O : 5pics (uma=18,19,20,21,22) 1.0pts /2

HCl : 4pics (uma=36,37,38,39) 1.0pts /2

3. (1 pt) Un élément instable émet un rayonnement nucléaire constitué de particules de masse de 9.1×10^{-31} kg environ. Ces particules sont attirées par une plaque chargée positivement. De quelles particules ce rayonnement est-il constitué ?

particules β^- : masse = m_e & charge = $-$

1pt / 1

4. (1 pt) Déterminez la constante de désintégration (a) du tritium (^3H) $t_{1/2}=12.3$ années, (b) de ^{15}N $t_{1/2}=10$ minutes.

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} [s^{-1}] \quad (-0.5\text{pt si unité de temps manquante). \quad 0.5\text{pt}/\text{réponse} /1$$

$$k_{^3\text{H}} = 1.787E^{-9} s^{-1}$$

$$k_{^{15}\text{N}} = 1.16E^{-3} s^{-1}$$

II. Le nuage électronique (15 pts)

1. Répondez par vrai ou faux aux questions suivantes :

(1 pt) Un électron dans une boîte à trois dimension de 1 nm est plus stable qu'un électron dans un atome d'hydrogène.

Faux

(1 pt) La différence entre deux niveaux d'énergie successifs d'un électron dans une boîte à une dimension diminue avec n qui diminue.

Vrai

(1 pt) Il faut moins d'énergie pour arracher un électron 1s que 2s, dans le cas mono-électronique.

Faux

(1 pt) Une sous-couche 5d peut contenir autant d'électrons qu'une sous-couche 3d.

Vrai

(1 pt) Un électron 3d s'approche plus du noyau qu'un électron 4s.

Faux

2. (2 pts) Quelle est l'énergie d'ionisation de l'électron de He^+ en eV (détaillez votre calcul) ?

$$-E_n = \frac{Z^2 E_0}{n^2} \quad (1\text{pts}/2) = 176.8 \text{ eV} \quad (1\text{pts}/2)$$

3. (4 pts) On envoie sur l'ion Li^{2+} (à l'état fondamental) des photons de longueur d'ondes : $\lambda_1 = 1.140 \times 10^{-8} \text{ m}$, $\lambda_2 = 1.350 \times 10^{-8} \text{ m}$.

Quels seront les nombres quantiques (n et l) possibles associés à chacun des états excités ?

(Justifiez numériquement). (suite sur la page suivante)

Dessinez les orbitales compatibles avec l'état excité le plus élevé et donnez le nombre de nœuds radiaux et angulaires pour chacune d'elles.

Attention : $Z=3$!

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\text{photon}(\lambda_1)=108.8 \text{ eV} ; \text{photon}(\lambda_2)=91.8 \text{ eV} \quad (0.5\text{pt}/4)$$

$$\Delta E_{i-f} = R_y \left(\frac{Z^2}{n_i^2} - \frac{Z^2}{n_f^2} \right)$$

$$\text{Li}^{2+}(\Delta E_{1-2})= 91.8\text{eV} ; \text{Li}^{2+}(\Delta E_{1-3})= 108.8\text{eV} \quad (0.5\text{pt}/4)$$

$$\lambda_1 : n=2 \quad l=0,1 \quad 0.5\text{pt} /4$$

$$\lambda_2 : n=3 \quad l=0,1,2 \quad 0.5\text{pt} /4$$

Pour Li^{2+} , les orbitales 3s, 3p et 3d sont dégénérées. Donc les orbitales ainsi que leurs nœuds respectifs sont (un exemple par sous-couche est accepté comme juste).

Page supplémentaire pour vos réponses

Attention : $Z=3$!

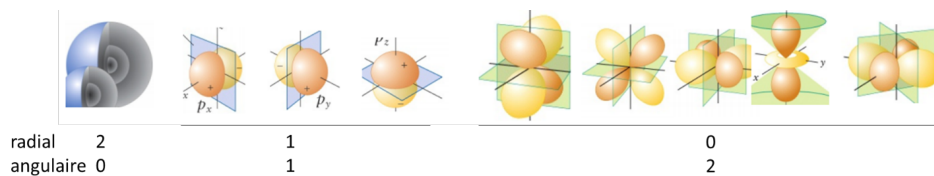
$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{photon}(\lambda_1)=108.8 \text{ eV} ; \text{photon}(\lambda_2)=91.8 \text{ eV} \quad 0.5\text{pt}$$

$$\Delta E_{i-f} = R_y \left(\frac{Z^2}{n_i^2} - \frac{Z^2}{n_f^2} \right) \quad \text{Li}^{2+}(\Delta E_{1-2})= 91.8\text{eV} ; \text{Li}^{2+}(\Delta E_{1-3})= 108.8\text{eV} \quad 0.5\text{pt}$$

$\lambda_1 : n=2 \quad l=0,1$

$\lambda_2 : n=3 \quad l=0,1,2$ 1pt

Pour Li^{2+} , les orbitales 3s, 3p et 3d sont dégénérées. Donc les orbitales ainsi que leurs nœuds respectifs sont (un exemple par sous-couche est accepté comme juste).

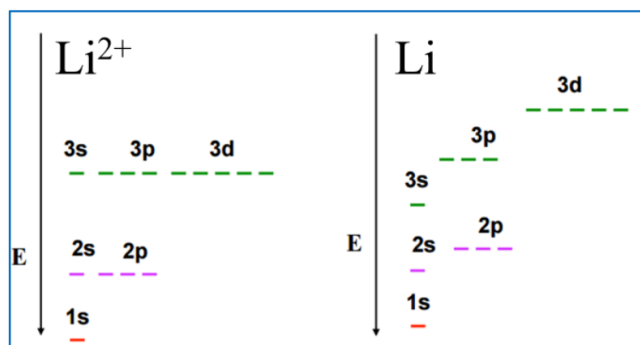


1pt orbitales

1pt nœuds

4. (2 pts) Schématisez les niveaux d'énergie des orbitales atomiques des trois premières couches pour les atomes He^+ et He respectivement.

(1pts par schema)



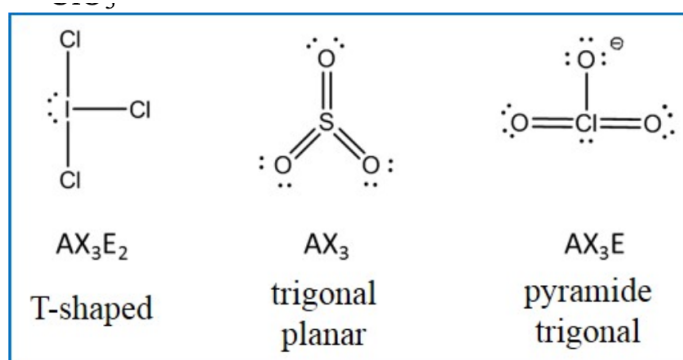
III. Structures électroniques et liaisons chimiques (15 pts)

1. (1 pt, juste ou faux) Classez les atomes suivants dans l'ordre de leur rayon ionique **croissant** : O^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , S^-



2. (3 pts) Dessinez les structures de Lewis **et** formes VSPER des molécules suivantes : ICl_3 , SO_3 , ClO_3^-

1pt par structure (0.5pt Lewis + 0.5pt VSPER)



3. (1 pt juste ou faux) Sans connaître les valeurs numériques, classez les atomes suivants par ordre croissant de leur première énergie d'ionisation : Se, Sr, Te, F, Cl et Cs.



4. Considérez les molécules NaF et HCl. Ces molécules possèdent respectivement un moment dipolaire réel de $\mu = 8.156$ Debye et $\mu = 1.08$ Debye ($1 \text{ Debye} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) et une longueur de liaison de $1.926 \text{ \AA}$ et $1.27 \text{ \AA}$:

(a) (2 pts) Quel est le pourcentage de ionicité de chacune des molécules ?

$$\mu = q \cdot r$$

$$\mu_{NaF} = 9.2263 \text{ D} \quad (0.5\text{pt}/2) \quad \mu_{HCl} = 6.083 \text{ D} \quad (0.5\text{pt}/2)$$

$$X_{bimolec} = \frac{\mu_{réel}}{\mu_{théorique}}$$

$$X_{NaF} = 0.88 = 88\% \quad (0.5\text{pt}/2) \quad X_{HCl} = 0.18 = 18\% \quad (0.5\text{pt}/2)$$

(b) (1 pt) Donner les charges partielles portées par chacun des atomes dans chacune des deux molécules.



5. (2 pts) Expliquez les cas suivants :

(a) H_2S est plus coudée que SO_2 .

H_2S : deux paires d'électron libres $\Rightarrow \text{AX}_2\text{E}_2 \sim$ tétraédral ($<109^\circ$)

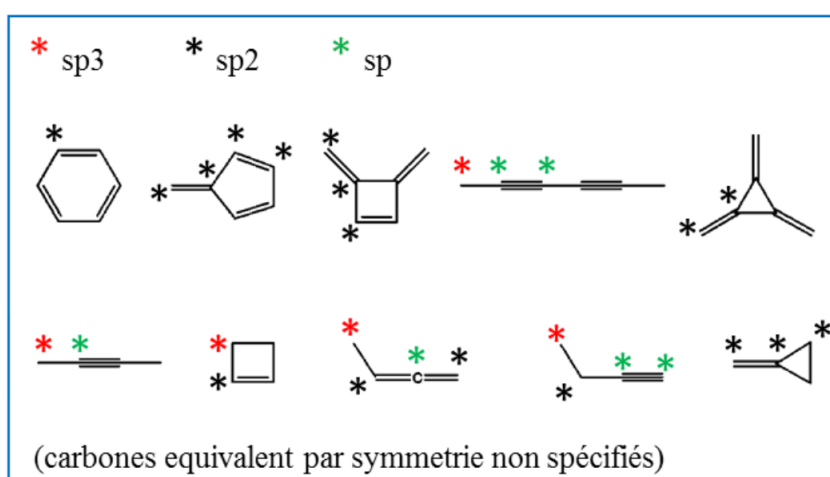
SO_2 : une paire d'électron libre $\Rightarrow \text{AX}_2\text{E} \sim$ trigonal plan (120°)

(1pt/2)

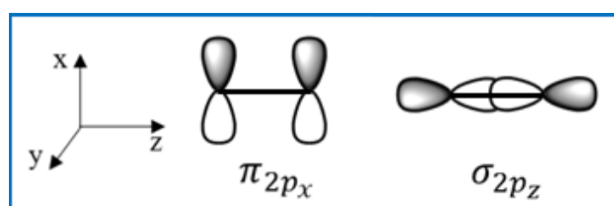
(b) SF_6 est une molécule stable mais OF_6 ne l'est pas.

hypervalence possible à partir de la 2^e période (1pt/2)

6. (1 pt) Quel est l'état d'hybridation de chaque atome de carbone dans les isomères de C_6H_6 et C_4H_6 suivants :



7. (1 pts) Schématisez les orbitales moléculaires suivantes formées à partir des orbitales atomiques 2p: π_{2p_x} , σ_{2p_z} .

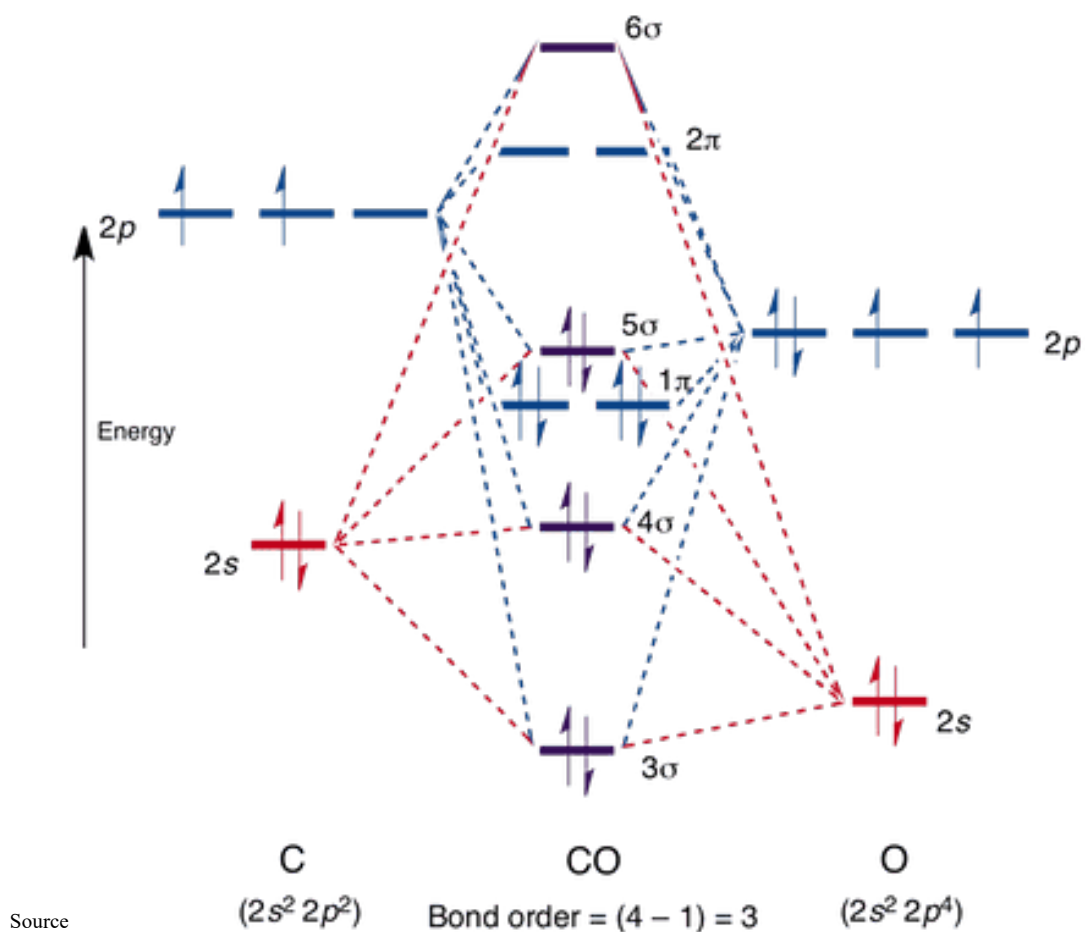


8. (3 pts). Draw the diagram of molecular orbitals for CO and identify the Bond Order

Ordre relatif des energies atomiques 1pt /2

Noms des orbitales (sigma, pi; anti-liante) 1pt /2

Bond order (+remplissage) 1pt /2



IV. Interactions intermoléculaires (2 pts)

1. (1 pt) On vous propose deux composés purs à analyser. Vous observez que le composé A bout à 37 °C et le composé B à 126 °C. Indiquez par oui ou non si les hypothèses suivantes sont **assurément** justifiées.

(a) le composé B a les forces intermoléculaires les plus fortes.

oui

(b) le composé B forme des liaisons hydrogènes.

non

2. (2 pts) Proposez une disposition (un arrangement) pour deux molécules de CH_2Cl_2 qui devrait avoir les interactions intermoléculaires (a) les plus fortes et (b) les plus faibles.

1pts pour chaque / 2pt

