

CH-110 Chimie Générale Avancée I

Atomistique

Examen Blanc

Vendredi, 24 novembre 2025, 11h15 – 12h00

Ceci sont les conditions de l'examen final de janvier. Elles sont indiquées ici afin que vous puissiez vous y référer et vous préparer correctement pour l'examen réel

- 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 : 3.5 h (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.
- **N'oubliez pas les unités** lorsqu'une réponse numérique est requise.
- La partie atomistique compte pour **2/3 de la partie atomistique** 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 :

Attention: Cet examen blanc prend plus de 45 minutes. Il représente environ les deux tiers de la durée de l'examen final d'atomistique, et devrait donc pouvoir être terminé en 1 h à 1 h 30.

Exercice 1

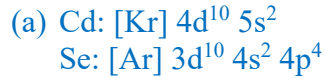
Français: Vous travaillez dans un laboratoire qui étudie les propriétés de nanomatériaux semiconducteurs. Dans le cadre de votre recherche, vous devez synthétiser des nanocristaux de CdSe par la réaction de CdO avec Se dans des solutions à haute température.

- (a) Écrivez les configurations électroniques à l'état fondamental de Cd et Se. Vous pouvez utiliser la notation abrégée des gaz nobles pour indiquer les électrons de la couche interne.
- (b) Quel élément a
 - 1) La plus haute énergie d'ionisation ?
 - 2) La plus grande affinité électronique ?
 - 3) Le plus grand rayon atomique ?
 Expliquez brièvement votre raisonnement.
- (c) Le CdSe peut être considéré comme un composé ionique binaire. D'après les affinités électroniques des deux éléments, lequel est le plus susceptible de former un anion dans ce composé ? Et lequel est le plus susceptible de former un cation ? Prédisez la charge des ions que chaque élément est susceptible de former et expliquez pourquoi. Écrivez les configurations électroniques à l'état fondamental de ces ions.
- (d) Un échantillon du matériau que vous avez préparé émet une lumière à 546 nm lorsqu'il est excité par un rayonnement UV. Un électron dans un nanocristal peut être considéré comme un électron piégé dans une boîte unidimensionnelle, et la lumière émise est due à une transition électronique du niveau d'énergie $n = 2$ au niveau d'énergie $n = 1$. Quel est le diamètre des nanocristaux dans l'échantillon ? La masse effective d'un électron m_e^* dans le CdSe est d'environ 8.20×10^{-32} kg.
- (e) Quelle est la longueur d'onde de la radiation nécessaire pour exciter un électron dans ces nanocristaux du niveau d'énergie $n = 1$ au niveau d'énergie $n = 3$?

English: You are working in a laboratory investigating the properties of semiconductor nanomaterials. In your research, you must synthesize CdSe nanocrystals by the reaction of CdO with Se in high-temperature solutions.

- (a) Write the ground-state electron configurations of Cd and Se. You may use noble-gas shorthand notation to abbreviate the inner-shell electrons.
- (b) Which element has
 - 1) The higher ionization energy?
 - 2) The greater electron affinity?
 - 3) The larger atomic radius?
 Briefly explain your reasoning.
- (c) CdSe can be considered a binary ionic compound. Based on the electron affinities of the two elements, which one is more likely to form an anion in this compound? And which is more to form a cation? Predict the charge on the ions each element is likely to form and explain why. Write the ground-state electron configurations for these ions.
- (d) A sample of the material you prepared was found to emit light at 546 nm when it is excited with UV radiation. An electron in a nanocrystal can be treated as an electron trapped in a one-dimensional box, and the emitted light is due to an electronic transition from the $n = 2$ to the $n = 1$ energy level. What is the diameter of the nanocrystals in the sample? The effective mass of an electron m_e^* in CdSe is $\sim 8.20 \times 10^{-32}$ kg.
- (e) What is the wavelength of radiation required to excite an electron in the nanocrystals from energy level $n = 1$ to energy level $n = 3$?

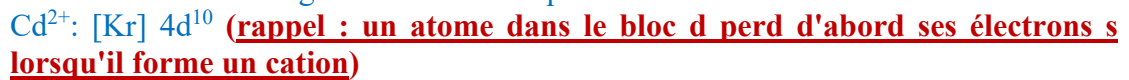
Solution:



(b) L'élément avec:

- 1) La plus haute énergie d'ionisation: **Se** (la tendance indique une augmentation de l'énergie d'ionisation lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans une période et vers le haut dans un groupe)
- 2) La plus grande affinité électronique: **Se** (la tendance indique une augmentation de l'affinité électronique lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans une période et vers le haut dans un groupe)
- 3) Le plus grand rayon atomique: **Cd** (la tendance indique une augmentation du rayon atomique lorsque l'on se déplace de droite à gauche dans une période et vers le bas dans un groupe)

(c) Étant donné que Se a une affinité électronique supérieure à celle du Cd, il « attire » les électrons du Cd, formant ainsi un anion. À l'inverse, le Cd forme un cation. Afin d'avoir des couches de valence exclusivement pleines et d'atteindre ainsi une configuration stable, le Se va « attirer » 2 électrons et le Cd va céder 2 électrons. Nous obtenons donc Se^{2-} et Cd^{2+} . Les configurations électroniques des ions seront alors les suivantes :



(d) Pour une boîte unidimensionnelle, les niveaux d'énergie sont

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e * L^2}$$

Étant donné que le niveau d'énergie est proportionnel à n , le niveau $n = 2$ aura une énergie plus élevée que le niveau $n = 1$. Par conséquent, lors du passage du niveau d'énergie $n = 2$ au niveau d'énergie $n = 1$, la différence d'énergie donnée par

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{(n_2^2 - n_1^2)h^2}{8m_e * L^2} = \frac{(4 - 1)h^2}{8m_e * L^2} = \frac{3h^2}{8m_e * L^2}$$

sera émise sous forme de lumière, plus précisément sous forme d'un photon dont l'énergie peut être exprimée à l'aide de l'équation de Planck :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Ainsi, nous pouvons écrire

$$\frac{3h^2}{8m_e * L^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

En isolant L , nous avons

$$L = \sqrt{\frac{3h\lambda}{8m_e^*c}}$$

En remplaçant par les valeurs numériques ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$, $\lambda = 546 \text{ nm} = 5.46 \times 10^{-7} \text{ m}$, $m_e^* = 8.20 \times 10^{-32} \text{ kg}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) nous pouvons alors trouver le diamètre L des nanocristaux, qui est $2.35 \times 10^{-9} \text{ m} = \mathbf{2.35 \text{ nm}}$.

- (e) En utilisant le même raisonnement qu'avant, la différence d'énergie entre le niveau $n = 3$ et le niveau $n = 1$ est donné par

$$\Delta E = E_3 - E_1 = \frac{(n_3^2 - n_1^2)h^2}{8m_e^*L^2} = \frac{(9 - 1)h^2}{8m_e^*L^2} = \frac{8h^2}{8m_e^*L^2} = \frac{h^2}{m_e^*L^2}$$

Et donc

$$\frac{h^2}{m_e^*L^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

En isolant λ , nous avons

$$\lambda = \frac{m_e^*cL^2}{h}$$

En remplaçant par les valeurs numériques ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$, $m_e^* = 8.20 \times 10^{-32} \text{ kg}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $L = 2.35 \times 10^{-9} \text{ m}$), nous pouvons trouver la longueur d'onde nécessaire pour exciter cette transition, qui est $2.05 \times 10^{-7} \text{ m} = \mathbf{205 \text{ nm}}$ et correspond à de la lumière UV.

Exercise 2

Français: Le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , est un agent blanchissant non toxique utilisé en remplacement du chlore dans l'industrie et les blanchisseries domestiques. Le processus de blanchiment est une oxydation, et lorsque le peroxyde d'hydrogène agit comme agent blanchissant, le seul déchet qu'il génère est du H_2O .

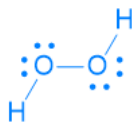
- Dessinez la structure de Lewis du peroxyde d'hydrogène et déterminez la charge formelle sur chaque atome.
- Donnez la forme VSEPR (nom et formule AXE) des atomes d'oxygène dans H_2O_2 .
- Est-ce que l'angle de la liaison H-O-O est : (I) exactement 120° ; (II) $> 109.5^\circ$; (III) exactement 109.5° ; (IV) $< 109.5^\circ$?
- Dessinez le diagramme des orbitales moléculaires de 1) O_2 ; 2) O_2^- ; 3) O_2^+ ; 4) O_2^{2-} . Pour chaque espèce, indiquez l'ordre de liaison attendu et précisez lesquelles (s'il y en a) sont paramagnétiques.
- Les longueurs de liaison suivantes ont été rapportées : 1) O_2 , 121 pm; 2) O_2^- , 134 pm; 3) O_2^+ , 112 pm; 4) O_2^{2-} , 149 pm. Suggérez une raison pour expliquer ces différences en vous basant sur les configurations de la partie (c).

English: Hydrogen peroxide, H_2O_2 , is a nontoxic bleaching agent being used as a replacement for chlorine in industry and home laundries. The bleaching process is an oxidation, and when hydrogen peroxide acts as a bleaching agent, the only waste it generates is H_2O .

- Draw the Lewis structure of hydrogen peroxide and determine the formal charge on each atom.
- Give the VSEPR shape (name and AXE formula) of the O atoms in H_2O_2 .
- Is the H-O-O bond angle: (I) exactly 120° ; (II) $> 109.5^\circ$; (III) exactly 109.5° ; (IV) $< 109.5^\circ$?
- Draw the molecular orbital diagram of 1) O_2 ; 2) O_2^- ; 3) O_2^+ ; 4) O_2^{2-} . For each species, give the expected bond order and indicate which, if any, are paramagnetic.
- The following bond lengths have been reported: 1) O_2 , 121 pm; 2) O_2^- , 134 pm; 3) O_2^+ , 112 pm; 4) O_2^{2-} , 149 pm. Suggest a reason for the differences based of the configurations in part (c).

Solution:

(a)

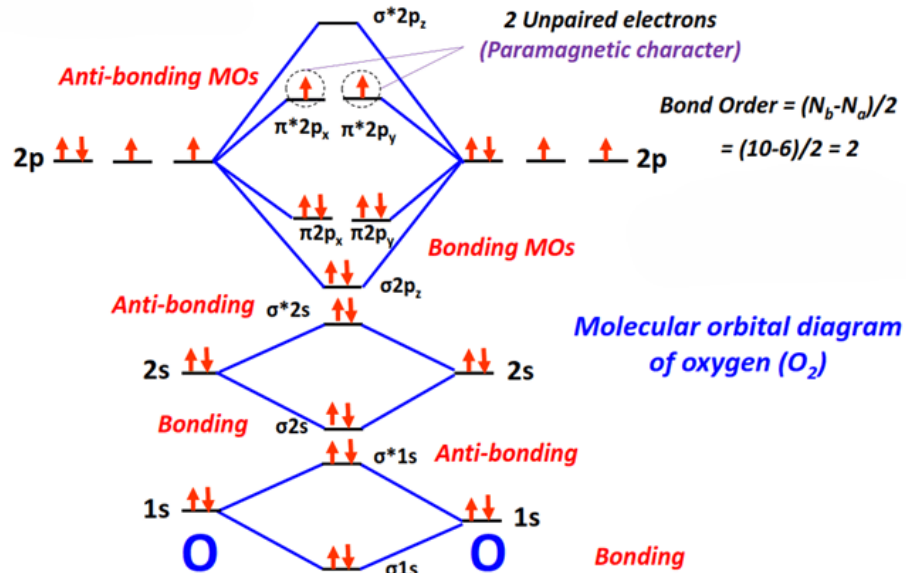


La charge formelle correspond à la charge hypothétique qu'aurait un atome si les électrons d'une liaison chimique étaient répartis de manière égale entre les deux atomes impliqués dans la liaison. Elle peut être obtenue en additionnant les électrons d'un atome provenant de ses paires isolées et la moitié des électrons provenant des liaisons chimiques qu'il forme, puis en soustrayant cette valeur des électrons de valence de l'atome libre. En appliquant ce raisonnement, on constate facilement que tous les atomes de H_2O_2 ont une **charge formelle de 0**.

- Chaque atome d'oxygène a une forme **courbée**, représentée sous la forme AXE comme **AX_2E_2** .
- La bonne réponse est **(IV) $< 109,5^\circ$** . L'oxygène possède deux paires d'électrons de liaison et deux paires isolées. Par conséquent, la géométrie électronique autour de

l'oxygène est tétraédrique, ce qui devrait donner un angle de $109,5^\circ$ exactement entre les atomes. Cependant, les deux paires isolées de l'oxygène se repoussent plus fortement que les paires de liaison (**répulsion doublet d'électrons libres (lone pair) – doublet d'électrons libres > répulsion doublet d'électrons libres – doublet d'électrons liants > répulsion doublet d'électrons liants – doublet d'électrons liants**, comme vu en cours). Cela rapproche alors les liaisons H-O et O-O, rendant l'angle de liaison H-O-O inférieur à $109,5^\circ$.

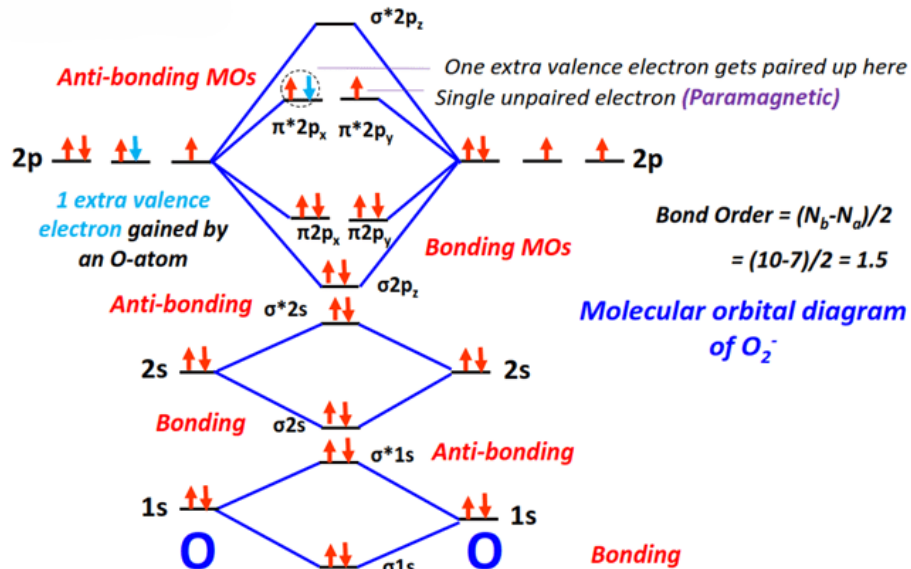
(d) Diagramme des orbitales moléculaires pour O_2 :



$$\text{Ordre de liaison} = \frac{\# \text{électrons liants} - \# \text{électrons antiliants}}{2} = \frac{10 - 6}{2} = 2$$

Étant donné que O_2 a des électrons célibataires, il est **paramagnétique**.

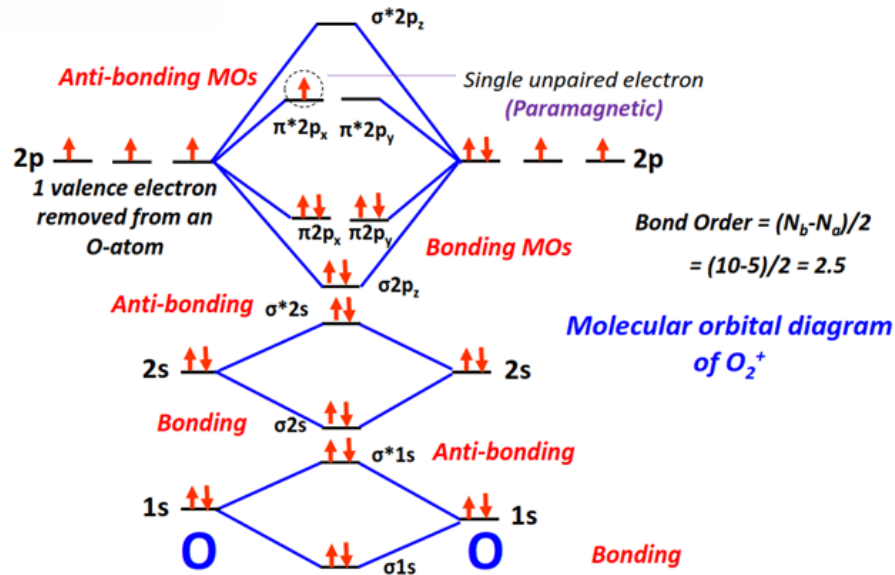
Diagramme des orbitales moléculaires pour O_2^- :



$$\text{Ordre de liaison} = \frac{10 - 7}{2} = 1.5$$

Étant donné que O_2^- a un électron célibataire, il est **paramagnétique**.

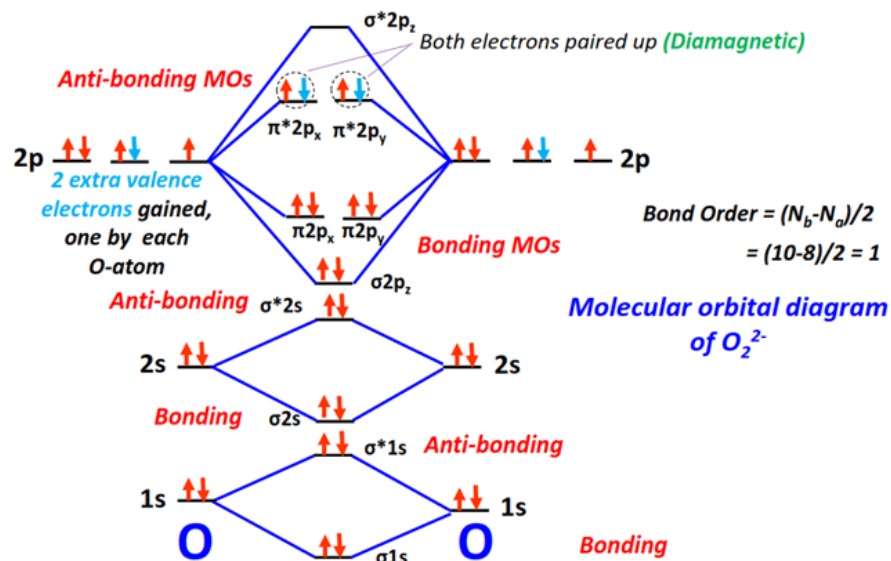
Diagramme des orbitales moléculaires pour O_2^+ :



$$\text{Ordre de liaison} = \frac{10-5}{2} = 2.5$$

Étant donné que O_2^+ a un électron célibataire, il est **paramagnétique**.

Diagramme des orbitales moléculaires pour O_2^{2-} :



$$\text{Ordre de liaison} = \frac{10-8}{2} = 1$$

Étant donné qu'il n'y a pas d'électrons célibataires dans O_2^{2-} , il est **diamagnétique**.

- (e) Un ordre de liaison plus élevé signifie que davantage d'électrons sont impliqués dans la liaison entre deux atomes, ce qui conduit à une force de liaison plus élevée. À mesure que la force de la liaison augmente, les atomes sont attirés plus près les uns des autres, ce qui raccourcit la longueur de la liaison. Ainsi, **la tendance de la longueur de liaison** que nous obtenons dans ce cas est $O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$, ce qui correspond bien aux longueurs de liaison rapportées.

Exercise 3

Français: Le carbone a une valence de 4 dans presque tous ses composés et peut former des chaînes et des cycles d'atomes de carbone.

- Dessinez les trois structures possibles du C_3H_4 (l'une des structures possibles est cyclique).
- Estimez les angles de liaison dans chacune des structures non cycliques. Évaluez les longueurs de liaison entre les atomes de carbone dans chaque structure (y a-t-il une liaison C-C plus longue que les autres liaisons C-C ?).
- Identifiez l'hybridation de chaque atome de carbone dans chaque structure.

Remarque : Assurez-vous qu'aucune des trois structures que vous avez dessinées n'est une structure de résonance d'une autre.

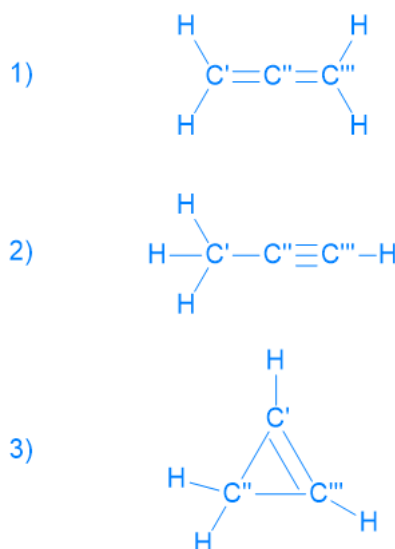
English: Carbon has a valency of 4 in nearly all its compounds and can form chains and rings of C atoms.

- Draw the three possible structures of C_3H_4 (one of the possible structures is cyclic).
- Estimate bond angles in each of the non-cyclic structures. Evaluate bond lengths between C atoms in each structure (is there a C-C bond that is longer than the other C-C bonds?).
- Identify the hybridization of each carbon atom in each structure.

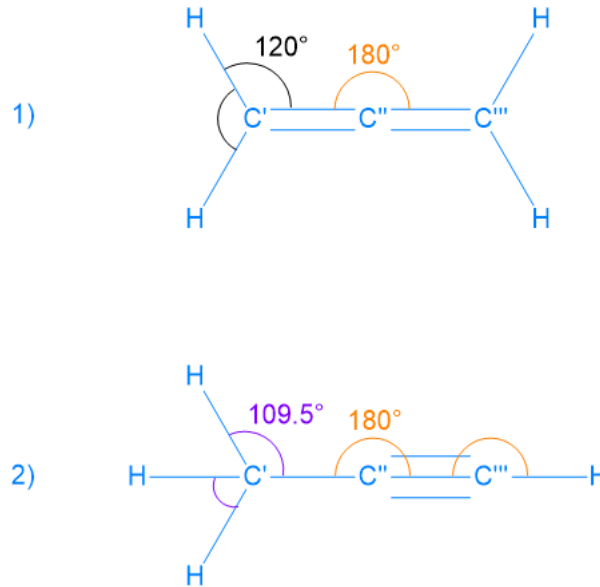
Note: Ensure that none of the three structures you drew are resonance structures of each other.

Solution:

- Les trois structures sont:



(b) Les angles des liaisons sont les suivants:



En termes de longueur de liaisons, la relation suivante s'applique : **liaison simple** > **liaison double** > **liaison triple**. Par conséquent, pour la structure 1), les liaisons C-C doivent avoir la même longueur (deux liaisons doubles). Pour la structure 2), la liaison entre C'' et C''' est plus courte que celle entre C' et C''. Pour la structure 3), la liaison entre C' et C''' est plus courte que les liaisons entre C' et C'' + C'' et C'''.

- (c) Structure 1): C' → sp², C'' → sp, C''' → sp²
 Structure 2): C' → sp³, C'' → sp, C''' → sp
 Structure 3): C' → sp², C'' → sp³, C''' → sp²