

CH-110 Chimie Générale Avancée I

Partie atomistique donnée par Prof. Angela Steinauer

Avec solutions

Jeudi, 23 janvier 2025, 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 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 :

Focus 1:/16

Focus 2:...../16

Focus 3:/3

Total:/35

Focus 1: Atoms (16 pts)

1. (3 pts) **Français:** Millikan a mesuré la charge de l'électron en unités électrostatiques (ues). Les données qu'il a recueillies comprennent la série suivante de charges trouvées sur des gouttes d'huile: 9.60×10^{-10} ues, 1.92×10^{-9} ues, 2.40×10^{-9} ues, 2.88×10^{-9} ues, and 4.88×10^{-9} ues.
 - (a) A partir de cette série, trouvez la charge probable de l'électron en unités électrostatiques.
 - (b) Prédisez le nombre d'électrons sur une goutte d'huile de charge 6.72×10^{-9} ues.
 - (c) La charge réelle (en coulombs) d'un électron est de 1.60×10^{-19} C. Quelle est la relation entre ues et coulombs ?

English: Millikan measured the charge of the electron in electrostatic units (esu). The data that he collected included the following series of charges found on oil drops: 9.60×10^{-10} esu, 1.92×10^{-9} esu, 2.40×10^{-9} esu, 2.88×10^{-9} esu, and 4.88×10^{-9} esu.

- (a) From this series, find the likely charge on the electron in electrostatic units.
- (b) Predict the number of electrons on an oil drop with the charge 6.72×10^{-9} esu.
- (c) The actual charge (in coulombs) of an electron is 1.60×10^{-19} C. What is the relationship between esu and coulombs?

Solution: (1 point each sub question)

- (a) From the series of charges, we can compute the differences between consecutive charges, where

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & 1.92 \times 10^{-9} \text{ esu} - 9.60 \times 10^{-10} \text{ esu} = 9.60 \times 10^{-10} \text{ esu} \\ \text{(ii)} \quad & 2.40 \times 10^{-9} \text{ esu} - 1.92 \times 10^{-9} \text{ esu} = 4.80 \times 10^{-10} \text{ esu} \\ \text{(iii)} \quad & 2.88 \times 10^{-9} \text{ esu} - 2.40 \times 10^{-9} \text{ esu} = 4.80 \times 10^{-10} \text{ esu} \\ \text{(iv)} \quad & 4.88 \times 10^{-9} \text{ esu} - 2.88 \times 10^{-9} \text{ esu} = 2.00 \times 10^{-9} \text{ esu} \end{aligned}$$

The smallest difference is found as 4.80×10^{-10} esu, which is a most likely candidate for the charge on a single electron.

$$\text{(b)} \quad 6.72 \times 10^{-9} \text{ esu} / 4.80 \times 10^{-10} \text{ esu} = 14 \text{ electrons}$$

- (c) Relationship between esu and coulombs:

$$\begin{aligned} 1 \text{ esu} &= 1.60 \times 10^{-19} \text{ C} / 4.80 \times 10^{-10} = 3.33 \times 10^{-10} \text{ C} \\ 1 \text{ C} &= 4.80 \times 10^{-10} \text{ esu} / 1.60 \times 10^{-19} = 3.00 \times 10^9 \text{ esu} \end{aligned}$$

2. (3 pts) **Français:** Après les séries de Lyman, Balmer et Paschen, une autre série de raies spectrales appelée série de Brackett a été observée dans le spectre de l'hydrogène avec des raies à 4053, 2626, 2166 et 1945 nm. Quelle est la longueur d'onde de la raie suivante de la série ? Expliquez votre solution étape par étape.

English: After the Lyman, Balmer, and Paschen series, another set of spectral lines called the Brackett series was observed in the hydrogen spectrum with lines at 4053, 2626, 2166, and 1945 nm. What is the wavelength of the next line in the series? Provide a step-by-step explanation for your solution.

Solution: (1 point each for n_1 , n_2 , and wavelength)

Lyman, Balmer, and Paschen series appear when the electron transition takes place from higher energy states n_2 to the lower energy state $n_1 = 1$, $n_1 = 2$ and $n_1 = 3$, respectively. After the Lyman, Balmer, and Paschen series, the following series corresponds to electron transitions from higher energy states to the lower energy state $n_1 = 4$ (which is called Brackett series)

Step 1: Rydberg Formula for the Brackett Series:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

where R is a Rydberg constant ($R = 3.29 \times 10^{-15} \text{ Hz} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$)
 $n_1 = 4$, $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$, λ is wavelength.

Step 2: Confirm the observed wavelengths by calculation

- Transition from $n_2 = 5$ to $n_1 = 4 \rightarrow$ wavelength 4051 nm
- Transition from $n_2 = 6$ to $n_1 = 4 \rightarrow$ wavelength 2625 nm
- Transition from $n_2 = 7$ to $n_1 = 4 \rightarrow$ wavelength 2166 nm
- Transition from $n_2 = 8$ to $n_1 = 4 \rightarrow$ wavelength 1944 nm

Step 3: Predict the wavelength of the next line

Transition from $n_2 = 9$ to $n_1 = 4$,

$$\frac{1}{\lambda} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{9^2} \right) = 5.50 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$$

λ is around 1818 nm

3. (3 pts) **Français:** La température de couleur d'une ampoule de 60 W ($1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$) est de 2700 K.
- Calculez la longueur d'onde d'intensité maximale de l'ampoule.
 - Combien de photons de lumière l'ampoule peut-elle produire en 4.0 s?
 - Combien de moles de photons sont émises dans cet intervalle de temps?

English: The color temperature of a 60 W ($1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$) light bulb is 2700 K.

- Calculate the wavelength of maximal intensity of the light bulb.
- How many photons of light can the lamp generate in 4.0 s?
- How many moles of photons are emitted in that time interval?

Solution:

- a) Using Wien's law, we can calculate the wavelength of maximal intensity λ_{max} .

$$T \cdot \lambda_{max} = 2.9 \text{ (K mm)} \Leftrightarrow \lambda_{max} = \frac{2.9 \cdot 10^{-3}}{2700} = 1.07 \cdot 10^{-6} \text{ (m)}.$$

- b) We calculate the total energy emitted by the light bulb as:

$$E_{tot} = P \cdot \Delta t = 60 \cdot 4 = 240 \text{ (J)}$$

Then we use the energy of a single photon to compute the number of photons involved in this time-laps.

$$E_{photon} = hv = h \frac{c}{\lambda_{max}} = 1.85 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}$$

$$N_{photons} = \frac{E_{tot}}{E_{photon}} = \frac{240}{1.85 \cdot 10^{-19}} = 1.3 \cdot 10^{21}$$

- c) $N_{mol} = \frac{1.3 \cdot 10^{21}}{N_A} = \frac{1.3 \cdot 10^{21}}{6.01 \cdot 10^{23}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}.$

4. (3 pts) **Français:** Le principe d'incertitude a des conséquences négligeables pour les objets macroscopiques (de taille normale). Cependant, les propriétés des nanoparticules, dont les dimensions varient de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, peuvent être différentes de celles des particules plus grandes.
- Calculez l'incertitude minimale sur la vitesse d'un électron confiné dans une nanoparticule de diamètre 2.00×10^2 nm.
 - Calculez l'incertitude minimale sur la vitesse d'un ion H^+ mobile confiné dans une nanoparticule de même taille.
 - Qu'est-ce qui pourrait être spécifié avec le plus de précision dans une nanoparticule: la vitesse d'un électron ou la vitesse d'un ion H^+ ?

English: The uncertainty principle has negligible consequences for macroscopic (normal-sized objects). However, the properties of nanoparticles, which have dimensions ranging from a few to several hundred nanometers, may be different from those of larger particles.

- Calculate the minimum uncertainty in the speed of an electron confined in a nanoparticle of diameter 2.00×10^2 nm.
- Calculate the minimum uncertainty in the speed of a mobile H^+ ion confined to a nanoparticle of the same size.
- Which could be specified more precisely in a nanoparticle: the speed of an electron or the speed of a H^+ ion?

Solution:

According to Heisenberg's uncertainty principle:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$$

$$(a) \quad \Delta p \geq \frac{\hbar}{2 \cdot \Delta x} \Leftrightarrow \Delta p \geq 2.635 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1)$$

Then, using the relationship between momentum and speed, we have:

$$\Delta p = m \Delta v \Leftrightarrow \Delta v = \frac{\Delta p}{m_{electron}} = 289.4 \text{ (m/s)}$$

- (b) From equation (1), it is clear that the uncertainty in the momentum is the same, regardless of the mass of the system. We can thus re-use the result from Eq. 1 using the mass of proton.

$$\Delta p = m \Delta v \Leftrightarrow \Delta v = \frac{\Delta p}{m_{proton}} = 0.158 \text{ (m/s)}$$

- (c) Since $\Delta v_{electron} \gg \Delta v_{H^+}$, the speed of a H^+ atom can be specified much more precisely than the speed of an electron (around a thousand times more precisely)

5. (4 pt) **Français:** Les électrons dans les molécules sont décrits par des fonctions d'onde qui s'étendent sur plus d'un atome. Considérons un électron décrit par une fonction d'onde qui s'étend sur deux atomes de carbone adjacents. L'électron peut se déplacer librement entre les deux atomes. La distance internucléaire C—C est de 139 pm.
- Utilisez le modèle unidimensionnel de la particule dans une boîte pour calculer l'énergie (en joules) nécessaire pour faire passer un électron du niveau $n=2$ au niveau $n=4$, en supposant que la longueur de la boîte est la même que la distance entre les deux atomes de carbone. (0.5 pts)
 - A quelle longueur d'onde de rayonnement cela correspond-il? (0.5 pts)
 - Répétez le calcul du point a) pour une chaîne linéaire de huit atomes de carbone ayant la même distance internucléaire C—C (139 pm) et dans laquelle la transition a lieu du niveau d'énergie occupé le plus haut à celui situé au-dessus. Calculez l'énergie de cette transition (en joules). (1 pts)
 - A quelle longueur d'onde de rayonnement correspond la transition de la partie c)? (1 pts)
 - On constate qu'un certain composé comportant une longue chaîne d'atomes de carbone a besoin d'une lumière de 696 nm pour faire passer un électron du niveau $n=6$ au niveau $n=7$. Quelle est la longueur de la chaîne d'atomes de carbone dans cette molécule ? (1 pts)

English: Electrons in molecules are described by wavefunctions that extend over more than one atom. Consider an electron that is described by a wavefunction that extends over two adjacent carbon atoms. The electron can move freely between the two atoms. The internuclear C—C distance is 139 pm.

- Use the one-dimensional particle-in-a-box model to calculate the energy (in Joules) required to promote an electron from the $n=2$ to the $n=4$ level, assuming that the length of the box is the same as the distance between the two carbon atoms. (0.5 pts)
- To what wavelength of radiation does this correspond? (0.5 pts)
- Repeat the calculation in (a) for a linear chain of eight carbon atoms with the same internuclear C—C distance (139 pm) and in which the transition takes place from the uppermost occupied energy level to the one above. Calculate the energy of this transition (in Joules). (1 pts)
- To what wavelength of radiation does the transition in part (c) correspond? (1 pts)
- A certain compound with a long chain of carbon atoms is found to require light of 696 nm to promote an electron from the $n=6$ to the $n=7$ level. How long is the chain of carbon atoms in this molecule? (1 pts)

Solution:

- a) The allowed energies of a particle of mass m in a one-dimensional box of length L are determined using:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

$$L = 139 \text{ pm}$$

$$m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\Delta E = E_{n=4} - E_{n=2} = \frac{(4^2 - 2^2)h^2}{8mL^2} = \frac{12 (6.626 \cdot 10^{-34})^2}{8(9.11 \cdot 10^{-31})(139 \cdot 10^{-12})^2} = 3.74 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

b) To calculate the corresponding wavelength we use the formula:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{so, } \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{3.74 \cdot 10^{-17}} = 5.31 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 5.31 \text{ nm}$$

c) Each energy level n can hold 2 electrons. For the transition n=4 to n=5, we have for n=4:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{(2n + 1)h^2}{8mL^2}$$

For a chain of 8 carbons we have 7 C-C bonds and therefore $L=7 \cdot 139 \text{ pm}$.

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{(2n + 1)h^2}{8m \cdot 7L^2} = \frac{(2 \cdot 4 + 1)(6.626 \cdot 10^{-34})^2}{8(9.11 \cdot 10^{-31})(7 \cdot 139 \cdot 10^{-12})^2} = 5.73 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

d) To calculate the corresponding wavelength we use the formula:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{so, } \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5.73 \cdot 10^{-19}} = 3.47 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 347 \text{ nm}$$

e) We have from the previous question the formula linking lambda and ΔE . We have in this case n=6 and n+1=7, and L_8 the length of an 8 carbon chain.

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{hc}{\frac{(2n + 1)h^2}{8mL_8^2}} = \frac{8mL_8^2 c}{(2 \cdot 6 + 1)h} = \frac{8mL_8^2 c}{13h}$$

$$\text{So we have } L_8^2 = \frac{13h\lambda}{8mc}$$

$$L_8 = \sqrt{\frac{13h\lambda}{8mc}} = \frac{13 \cdot 696 \cdot 10^{-9} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31}} = 1.66 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 16.6 \text{ nm} \\ = 1660 \text{ pm}$$

Knowing that each C-C bond is $L=139 \text{ pm}$, we have the number of C-C bonds $b = \frac{L_8}{L} = \frac{1660}{139} = 12$. So there are 12 C-C bonds in the chain of carbon atoms. Therefore there are $x=b+1=13$ carbon atoms.

Alternatively combining directly the formulas mentioned above, we get the number of carbon atoms x:

$$x = b + 1 = \frac{L_8}{L} + 1 = \frac{\sqrt{\frac{13h\lambda}{8mc}}}{L} + 1 = \frac{\sqrt{13h\lambda}}{L\sqrt{8mc}} + 1$$

Focus 2: Bonds between atoms (16 pts)

1. (2 pts) **Français:** Donnez la configuration électronique de l'état fondamental attendue pour chacun des ions suivants. Inscrivez la configuration avec l'abréviation du gaz noble.

English: Give the ground-state electron configuration expected for each of the following ions. Write the configuration with the noble gas abbreviation.

- (a) V^{4+}
- (b) I^{-}
- (c) Cs^{+}
- (d) P^{3-}

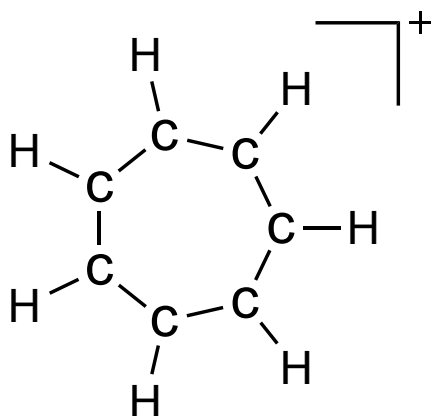
Solution:

The electronic configuration of the neutral atom is shown.

- a) V: $[Ar] 3d^3 4s^2$ V^{4+} : $[Ar] 3d^1 = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$
 b) I: $[Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^5$ I^{-} : $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6 = [Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
 c) Cs: $[Xe] 6s^1$ Cs^{+} : $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
 d) P: $[Ne] 3s^2 3p^3$ P^{3-} : $[Ne] 3s^2 3p^6 = [Ar]$

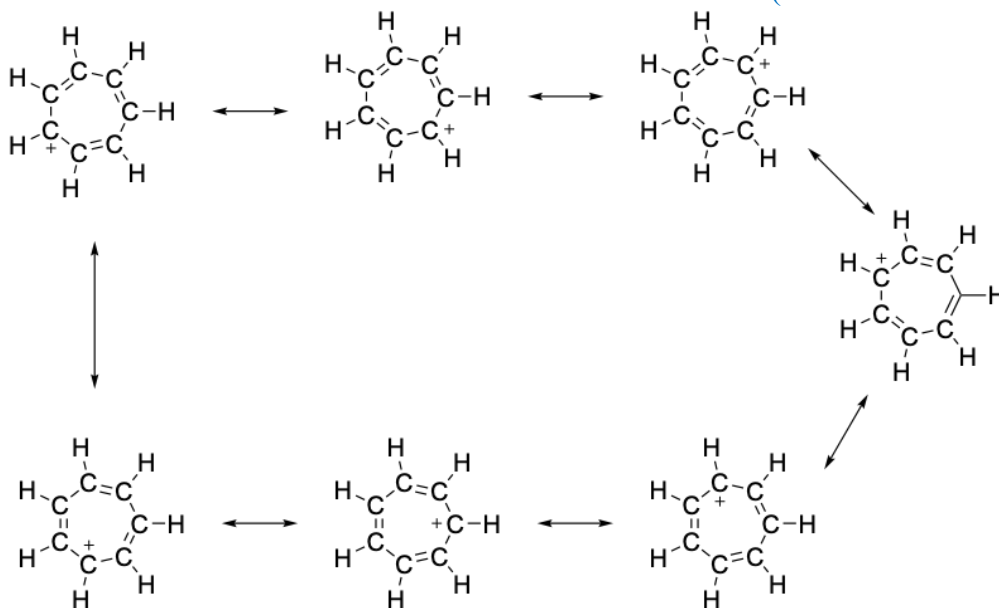
2. (3 pts) **Français:** La structure du cation tropylium, $C_7H_7^+$, est un anneau à sept chaîons d'atomes de carbone avec un atome d'hydrogène attaché à chaque atome de carbone. Complétez le schéma structurel en ajoutant les liaisons multiples appropriées. Des structures de résonance sont possibles. Dessinez-en autant que possible.

English: The framework of the tropylium cation, $C_7H_7^+$, is a seven-membered ring of carbon atoms with a hydrogen atom attached to each carbon atom. Complete the structural drawing by adding the multiple bonds as appropriate. Resonance structures are possible. Draw as many as you can find.



Solution:

The structure and its resonance structures are shown below (total of 7 structures)



3. (4 pts) **Français:** Les structures suivantes existent-elles (oui ou non)? Si oui, dessinez leurs structures de Lewis (leur arrangement atomique le plus probable, y compris les charges formelles) et leurs structures VSEPR (en précisant les angles approximatifs). Précisez la formule VSEPR et nommez la forme moléculaire.

English: Do the following structures exist (yes or no)? If so, draw their Lewis structures (their most likely atom arrangement including formal charges) and VSEPR structures (specifying approximate angles). Specify the VSEPR formula and name the molecular shape.

- (a) SBr_4
- (b) OSF_4
- (c) ONF_4
- (d) F_3IO_2

Solution:

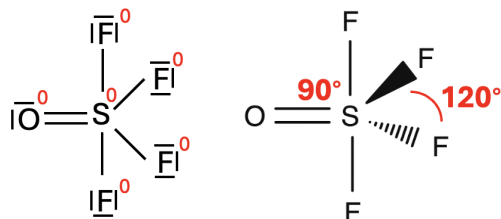
(a) SBr_4

YES

VSEPR formula and shape: AX_4E and seesaw

(b) OSF_4 : YES

Valance e^- : $6+7 \times 4+6= 40 e^-$



VSEPR formula and shape: AX_5 and trigonal bipyramidal

(c) ONF_4 : NO

(d) F_3IO_2 : YES

VSEPR formula and shape: trigonal bipyramidal

4. (2 pts) **Français:** Parmi les liaisons suivantes, laquelle devrait être plus longue ? Justifiez vos réponses.

- (a) la liaison BrO dans BrO^- ou dans BrO_2^-
- (b) la liaison CH dans CH_4 ou la liaison SiH dans SiH_4

English: Which of the following bonds do you expect to be longer? Justify your answers.

- (a) the BrO bond in BrO^- or in BrO_2^-
- (b) the CH bond in CH_4 or the SiH bond in SiH_4

Solution:

(a) The Br-O bond in BrO^- is longer because it has less delocalization of the electron and this makes the bond longer.

(b) SiH bond in SiH_4 is longer because Si is less electronegative than C which will create a slightly weaker bond (and hence longer bond) compared to CH_4 .

5. (5 pts) **Français:** Dessinez un diagramme de niveau d'énergie des orbitales moléculaires et évaluez l'ordre de liaison attendu pour les espèces diatomiques suivantes. Indiquez si chaque molécule ou ion sera paramagnétique ou diamagnétique. S'il est paramagnétique, indiquez le nombre d'électrons non appariés.

English: Draw a molecular orbital energy-level diagram and evaluate bond order expected for the following diatomic species. State whether each molecule or ion will be paramagnetic or diamagnetic. If it is paramagnetic, give the number of unpaired electrons.

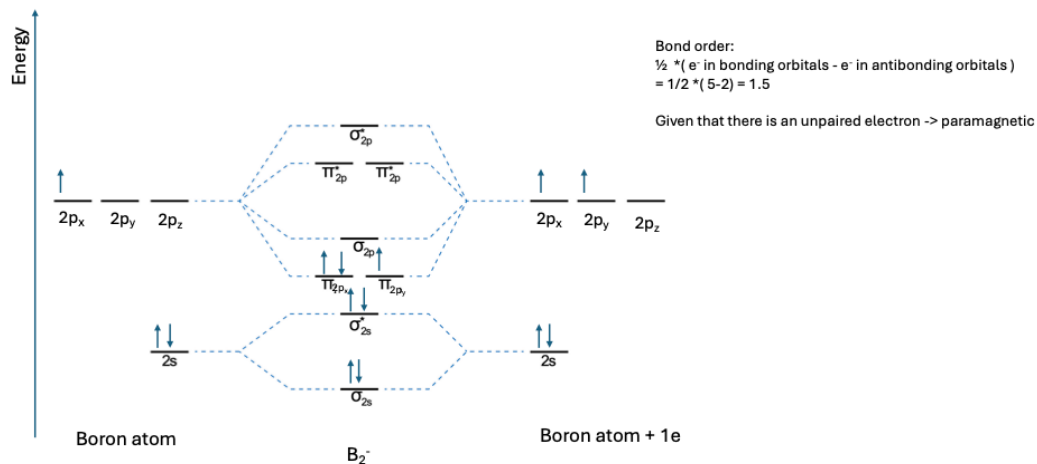
- (a) B_2^-
(b) B_2^+

Solution :

(a)

B_2^-

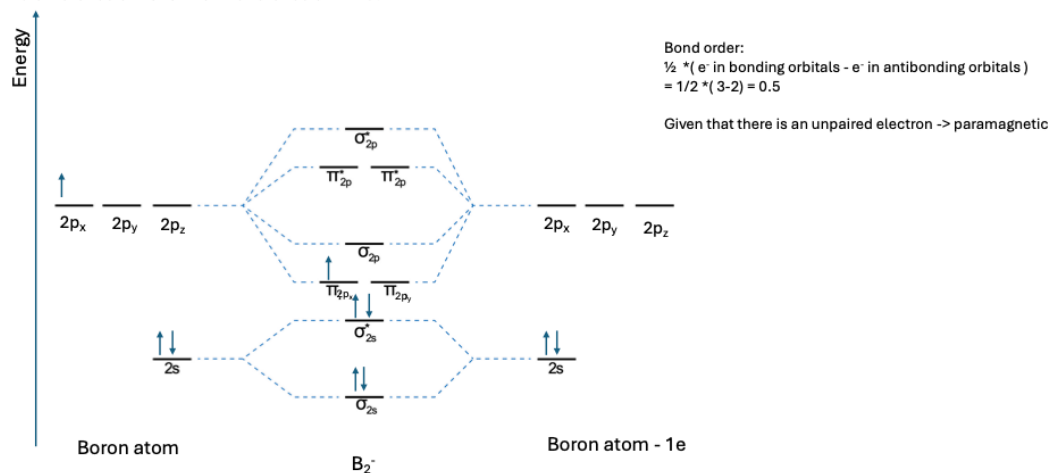
Electron configuration of boron : $1s^2 2s^2 2p^1$. Each boron atom contributes 3 valence e^- .
Total valence $e^- = 3+3 + 1e^- = 7$ valence e^- in MO.



(b)

B_2^+

Electron configuration of boron : $1s^2 2s^2 2p^1$. Each boron atom contributes 3 valence e^- .
Total valence $e^- = 3+3 - 1e^- = 5$ valence e^- in MO.



Focus 3 : Interactions intermoléculaires (3 pts)

1. (3 pts) **Français:** Pour chaque paire, quelle substance a le point d'ébullition le plus élevé?

English: For each pair, which substance has the higher boiling point?

- a) n-hexane or n-heptane
- b) CCl_4 or CF_4
- c) CH_4 or SiH_4
- d) F_2 or H_2
- e) H_2Se or H_2Te
- f) NH_3 or PH_3

Solution:

- a) n-Hexane < n-Heptane
- b) $\text{CCl}_4 > \text{CF}_4$
- c) $\text{CH}_4 < \text{SiH}_4$
- d) $\text{F}_2 > \text{H}_2$
- e) $\text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$
- f) $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$