

Université Claude Bernard  Lyon 1

Faculté des Sciences et Technologies

Licence 1 / portail PCSI

UE CHM1001L

Constitution de la matière - Liaisons chimiques

Travaux dirigés

<http://www.periodni.com>

Copyright © 2012 Eni Generalić

(1) Pure Appl. Chem., **81**, No. 11, 2131-2156 (2009)

Relative atomic masses are expressed with five significant figures. For elements that have no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However three such elements (Th, Pa and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

ACTINIDE

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURIUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELEVIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM

Constantes physiques fondamentales

vitesse de la lumière dans le vide	c	$2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$
constante de Planck	h	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
charge élémentaire	e	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
constante de Rydberg	R_∞	$109\,737 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$
constante de Rydberg pour H	R_H	$109\,677 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$
énergie d'ionisation de H	I_H	13,60 eV
relation énergie / longueur d'onde	$\lambda E = hc/e$	1239,84 eV.nm
constante d'Avogadro	N_A	$6,022\,137 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
constante de masse atomique (u)	$m_u = m(^{12}\text{C})/12$	$1,660\,540 \times 10^{-27} \text{ kg}$
masse de l'électron	m_e	$9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
masse du proton	m_p	$1,672\,623 \times 10^{-27} \text{ kg}$ $1,007\,276 \text{ u}$
masse du neutron	m_n	$1,674\,929 \times 10^{-27} \text{ kg}$ $1,008\,665 \text{ u}$

Les atomes : constituants, unités de masse atomique, quantités de matière, constante d'Avogadro, masses molaires et isotopes

Objectifs : Savoir déterminer la composition d'un atome ou d'un ion à partir de sa représentation symbolique. Savoir définir et utiliser l'unité de masse atomique, la quantité de matière, le nombre d'Avogadro et la masse molaire. Connaitre la notion d'isotope et savoir utiliser la masse du mélange isotopique naturel.

Exercice 1

Compléter le tableau suivant :

nombre de masse	numéro atomique	nombre de neutrons	nombre d'électrons	notation ${}_Z^AX^{\text{charge}}$
	6	7	6	
4		2	0	
	12	12	12	
26		14	10	
64	30		28	
76	32		32	
76		42	32	
	17	18	17	
37		20	18	

Exercice 2 : contrôle continu mars 2010

Parmi les atomes ou ions suivants : ${}_{8}^{16}\text{X}$; ${}_{9}^{19}\text{X}$; ${}_{10}^{22}\text{X}$; ${}_{17}^{35}\text{X}^{-}$; ${}_{8}^{18}\text{X}$; ${}_{12}^{24}\text{X}^{2+}$ quels sont

ceux qui

- 1°) ont le même nombre de protons
- 2°) ont le même nombre d'électrons
- 3°) ont autant de neutrons que d'électrons
- 4°) sont isotopes

Exercice 3

Dans l'échelle des masses atomiques dont la référence est l'isotope ^{12}C :

- 1°) Donner la *définition* de l'unité de masse atomique (u). Aux approximations près, à quelle grandeur peut-on assimiler cette grandeur pour un atome ?
- 2°) Donner la *définition* de la mole.
- 3°) Donner la *définition* de la constante d'Avogadro N_A .
- 4°) Sachant que $N_A = 6,022137 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, en déduire la valeur numérique de 1 u en kg.
- 5°) Donner la *définition* de la masse molaire. Aux approximations près, à quelle grandeur peut-on assimiler cette grandeur pour un atome ?

Exercice 4

Une source radioactive de radium émet un nombre moyen de $13,80 \times 10^{10}$ particules α (${}^4\text{He}^{2+}$) par seconde. Elle produit ainsi en un an $0,160 \text{ cm}^3$ d'hélium gazeux (à 0°C , sous 760 mmHg).

Déterminer la valeur du nombre d'Avogadro.

Données : masse volumique du gaz hélium : $\rho = 0,17847 \text{ kg.m}^{-3}$ (à 0°C , sous 760 mmHg).
masse atomique de ${}^4\text{He} = 4,0026 \text{ u}$.

Exercice 5

1°) La masse molaire de l'oxygène ${}^{\text{nat}}\text{O}$ est égale à $15,9993 \text{ g mol}^{-1}$.

Sachant que la combustion totale de $4,320 \text{ g}$ de dihydrogène dans le dioxygène produit $38,604 \text{ g}$ d'eau, en déduire la masse molaire de l'hydrogène.

Exercice 6

Quand on absorbe un médicament, on peut s'étonner qu'une très petite quantité de matière puisse être active.

Si vous absorbez 1 mg d'aspirine ($M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$), combien de molécules parviennent dans chaque cm^3 de votre sang. (On supposera que le volume de sang est de 7 litres).

Exercice 7

1°) Parmi les échantillons suivants, quel est celui qui contient le plus grand nombre d'atomes ?

1 g d'argent (Ag) 1 g de néon (Ne)
1 g d'ammoniac (NH_3) 1 g d'octane (C_8H_{18})

2°) Parmi les échantillons suivants, quel est celui qui contient la plus grande masse de chlore ?

10 g de dichlore (Cl_2) 50 g de chlorate de potassium (KClO_3)
0,1 mole de dichlore (Cl_2) 10 g de chlorure de sodium (NaCl)

masses atomiques : H = 1,0 C = 12,0 N = 14,0 O = 16,0 Ne = 20,2
Na = 23,0 Cl = 35,45 K = 39,1 Ag = 107,9

Exercice 8 : contrôle continu octobre 2010

On considère les échantillons suivants:

(a) 1 g Br_2 ; (b) $0,1 \text{ mole de HBrO}_4$; (c) $6,022 \times 10^{25}$ molécules HOB r

Indiquer en justifiant (par le calcul) votre réponse quel est celui qui contient :

1°) le plus grand nombre d'atomes ?

2°) le plus grand nombre de moles ?

3°) la plus grande masse de Br ?

Données : masses molaires (g. mol^{-1}): M(H) = 1,01 ; M(O) = 16 ; M(Br) = 79,90
constante d'Avogadro: $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 9

L'argent est composé de deux isotopes stables dont les masses atomiques et les abondances isotopiques sont les suivantes :

isotope	masse (u)	abondance (%)
${}^{107}_{47}\text{Ag}$	106,90509	51,84
${}^{109}_{47}\text{Ag}$	108,90476	48,16

1°) De combien de protons et de neutrons le noyau de chaque isotope est-il constitué ?

2°) Calculer la masse atomique du mélange isotopique naturel ${}^{\text{nat}}\text{Ag}$.

3°) Calculer en grammes, la masse d'une mole d'argent ${}^{\text{nat}}\text{Ag}$.

Exercice 10

Le chlore ${}^{\text{nat}}\text{Cl}$ de masse molaire $35,453 \text{ g.mol}^{-1}$, est un mélange des 2 isotopes stables ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ et

${}^{37}_{17}\text{Cl}$. Compléter le tableau suivant :

isotope	masse (g.mol^{-1})	abondance (%)
${}^{35}_{17}\text{Cl}$	34,96885	
${}^{37}_{17}\text{Cl}$	36,96590	

Exercice 11

Le magnésium naturel ${}^{\text{nat}}\text{Mg}$ de masse atomique $24,3050 \text{ u}$ est un mélange de trois isotopes ${}^{24}\text{Mg}$ (79%), ${}^{25}\text{Mg}$ (10%) et ${}^{26}\text{Mg}$.

1°) De combien de protons et de neutrons le noyau de chaque isotope est-il constitué ?

2°) Sachant que la masse atomique de l'isotope ${}^{24}\text{Mg}$ est $23,9850 \text{ u}$ et de l'isotope ${}^{25}\text{Mg}$ est $24,9858 \text{ u}$, calculer celle de l'isotope ${}^{26}\text{Mg}$.

Exercice 12 : contrôle continu octobre 2011

1°) Parmi les échantillons suivants indiquer, en justifiant votre réponse, quel est celui qui contient le plus grand nombre d'atomes ? 1 g ${}^{\text{nat}}\text{O}$; 1 g ${}^{\text{nat}}\text{O}_2$; 1 g ${}^{\text{nat}}\text{O}_3$.

2°) L'oxygène naturel ${}^{\text{nat}}\text{O}$ de numéro atomique $Z = 8$, de masse atomique $15,99940 \text{ u}$ est un mélange de trois isotopes : ${}^{16}\text{O}$, ${}^{17}\text{O}$ et ${}^{18}\text{O}$.

De combien de protons et de neutrons le noyau de chaque isotope est-il constitué ?

3°) L'abondance naturelle de l'isotope 18 est de 0,2%. Les masses atomiques des isotopes 16, 17 et 18 sont respectivement : $15,99491 \text{ u}$, $16,99913 \text{ u}$ et $17,99916 \text{ u}$.

Calculer l'abondance naturelle (%) des isotopes 16 et 17.

Données : constante d'Avogadro: $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
masse atomique ${}^{\text{nat}}\text{O}$: $M = 15,99940 \text{ u}$

Photons, Effet photoélectrique

OBJECTIFS : Connaître et savoir utiliser la formule liant l'énergie d'une radiation à sa longueur d'onde ou sa fréquence. Savoir définir l'effet photoélectrique. Connaître et savoir utiliser la relation de conservation de l'énergie associée à l'effet photoélectrique. Savoir calculer une vitesse supposée non relativiste connaissant l'énergie cinétique.

Exercice 1

La molécule d'ozone O_3 se forme dans la haute atmosphère. La première étape du processus de formation est la dissociation de la molécule d'oxygène O_2 sous l'action des rayons UV émis par le soleil. Cette dissociation nécessite une énergie de 498 kJ.mol^{-1} . Quel est le domaine (en longueur d'onde) d'efficacité des UV ?

Exercice 2

On veut dissocier par photochimie les liaisons C-Br d'une molécule sans affecter les liaisons C-C et C-H. Quel est le domaine de longueurs d'onde des photons que l'on doit utiliser, sachant que les énergies moyennes des liaisons chimiques concernées sont les suivantes :

liaison C-H : 412 kJ.mol^{-1} liaison C-C : 348 kJ.mol^{-1} liaison C-Br : 276 kJ.mol^{-1}

Exercice 3

Une lampe à vapeur de sodium (Na) émet une lumière jaune dont la longueur d'onde est de 589 nm.

1°) Combien de photons émet-elle par seconde si sa puissance lumineuse est de 25 Watt ?

2°) En supposant que chaque atome, en moyenne, n'émette pas plus d'une fois par seconde, quelle est la masse minimale de sodium que contient l'ampoule sachant que $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$?

Exercice 4

1°) Définir l'effet photoélectrique et exprimer la relation de conservation de l'énergie, en explicitant les différents termes à l'aide d'un diagramme en énergie.

2°) On irradie la surface de deux échantillons métalliques par une lumière de longueur d'onde 420 nm afin de provoquer l'émission d'électrons par effet photoélectrique.

Le premier est un échantillon de magnésium dont l'énergie d'extraction (ou énergie seuil) est 3,66 eV. Le second est un échantillon de césium dont l'énergie d'extraction est 1,95 eV.

Calculer l'énergie cinétique (en eV) des électrons émis.

Exercice 5 : contrôle continu octobre 2010

Le laser hélium-néon fournit un rayonnement de longueur d'onde 632,8 nm.

1°) Calculer (en joules et en eV) l'énergie des photons correspondants.

Lorsque ce rayonnement parvient sur une surface de sodium, à l'état solide, des électrons sont émis avec une énergie cinétique égale au maximum à 0,15 eV.

2°) Calculer (en joules) l'énergie nécessaire (énergie seuil) pour extraire un électron d'un cristal de sodium.

3°) Quelle est la vitesse maximale (en m.s^{-1}) des électrons émis ?

4°) Pour quelle longueur d'onde incidente leur vitesse serait-elle nulle ?

Données : constante de Planck : $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ $1 \text{ J} = 1 \text{ Kg. m}^2. \text{s}^{-2}$.
vitesse de la lumière : $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ masse de l'électron : $m = 9,108 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Systèmes atomiques hydrogénoïdes

OBJECTIFS : Connaître et savoir utiliser la formule donnant les niveaux d'énergie des systèmes hydrogénoïdes. Savoir tracer et utiliser un diagramme énergétique. Savoir relier une énergie, une longueur d'onde ou un nombre d'ondes aux nombres quantiques mis en jeu lors de l'excitation ou la désexcitation d'un atome. Connaître la notion de série.

Exercice 1

1°) Donner l'expression littérale de l'énergie E_n des niveaux électroniques d'un système hydrogénoïde, en fonction du numéro atomique Z , du nombre quantique n et de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène $I_H = 13,60 \text{ eV}$ (formule de Bohr).

2°) Calculer les énergies des quatre premiers niveaux de l'atome d'hydrogène.

3°) Quelle est la plus petite quantité d'énergie que doit absorber un atome d'hydrogène pour passer de l'état fondamental à un état excité ?

4°) Si cette énergie est fournie sous forme lumineuse, quelle est la longueur d'onde de la radiation nécessaire pour produire cette excitation ?

Exercice 2

1°) Représenter sur un diagramme les 3 premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène en indiquant les valeurs (en eV) des énergies.

2°) Quelle énergie faut-il fournir à l'électron de l'atome d'hydrogène pour le porter au 2^{ème} niveau excité à partir du niveau fondamental ?

3°) Quelle est la manifestation physique qui accompagne le fait qu'un atome dans un état excité revienne à l'état fondamental ?

4°) Quel est le nombre de raies émises lors de la désexcitation à partir du 2^{ème} niveau excité ? Représenter ces transitions électroniques sur le schéma des niveaux d'énergie.

5°) Retrouver les nombres quantiques des états initial et final de la transition de désexcitation correspondant à l'émission d'un photon de longueur d'onde $\lambda = 102,6 \text{ nm}$.

A quelle série appartient cette raie ?

6°) Calculer le nombre d'onde (en cm^{-1}) du photon émis lors de cette transition.

Exercice 3

1°) Exprimer et calculer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène I_H (en eV), à partir de la constante de Rydberg, $R_H = 109737 \text{ cm}^{-1}$.

2°) Des atomes d'hydrogène sont ionisés sous l'action d'un faisceau mono-énergétique de photons. Les électrons émis ont une énergie cinétique $E_c = 6,40 \text{ eV}$. Calculer l'énergie des photons incidents.

Exercice 4

Dans le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, on a mis en évidence une série de raies dont la première raie (*raie de tête*) a une longueur d'onde $\lambda = 12368 \text{ nm}$.

1°) Déterminer la valeur du nombre quantique principal correspondant au niveau final caractérisant cette série de raies d'émission.

2°) Déterminer la longueur d'onde (en nanomètres) de la *raie limite* de cette série.

Dans quel domaine de rayonnement (infra-rouge, visible, ultra-violet) se situe l'ensemble des raies de cette série ?

3°) Calculer, pour cette série, la longueur d'onde de la raie d'émission qui suit la raie de tête sur le spectre.

constante de Rydberg : $R_H = 1,09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

Exercice 5

Une des raies d'émission de l'atome d'hydrogène dans la série de Balmer ($n_f = 2$) a une longueur d'onde de 486,2 nm.

1°) A quelle transition cette raie correspond-elle ?

2°) Quelle est la longueur d'onde du rayonnement correspondant à la même transition dans le cas de l'ion hydrogénoïde ${}_2\text{He}^+$.

Exercice 6

1°) On excite par un faisceau d'électrons d'énergie cinétique $E_{\text{cin}} = 12,40 \text{ eV}$ des atomes d'hydrogène initialement dans l'état fondamental.

a) Quels sont les deux états excités de l'hydrogène que l'on peut obtenir sous l'effet de ce bombardement électronique ?

b) Quelle est, dans chaque cas d'excitation, l'énergie cinétique finale de l'électron incident après avoir produit l'excitation ?

2°) Quelles sont toutes les transitions possibles mises en jeu lors de la désexcitation des atomes d'hydrogène excités dans les conditions précédentes ? Calculer l'énergie de chacune des raies d'émission.

3°) En supposant que le faisceau incident d'électrons ait créé autant d'atomes excités dans chacun des deux états possibles, quelle sera la raie d'émission la plus intense sur l'enregistrement du spectre d'émission.

Note : l'intensité d'une raie spectrale est proportionnelle au nombre de transitions électroniques correspondantes.

Exercice 7

Un atome d'hydrogène initialement dans l'état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$, puis émet un photon de longueur d'onde λ_2 . Dans les deux cas suivants, indiquer sur quel niveau se trouve l'électron après l'émission.

a) $\lambda_2 = 1879,0 \text{ nm}$

b) $\lambda_2 = 486,27 \text{ nm}$

Exercice 8

On considère l'ion hydrogénoïde ${}_2\text{He}^+$, dans l'état excité atteint par absorption d'un photon d'énergie $h\nu = 51,0 \text{ eV}$.

1°) Déterminer le nombre quantique n correspondant à ce niveau excité et représenter sur un diagramme d'énergie toutes les transitions possibles pouvant être mises en jeu lorsque l'ion revient à son état fondamental. Classer ces raies par séries dont vous indiquerez les noms.

2°) Parmi ces raies, calculer (en nanomètres) les longueurs d'onde de celles qui correspondent à la série de Balmer ($n_{\text{final}} = 2$). A quel domaine (UV, visible, IR) appartient chacune de ces raies ?

Exercice 9 : contrôle continu mars 2014

On considère l'ion hydrogénoïde ${}_2\text{He}^+$ à l'état fondamental.

1/ Calculer l'énergie nécessaire (en eV et en J) pour ioniser l'ion ${}_2\text{He}^+$ à partir de son état fondamental.

2/ Quelle énergie d'excitation minimum (eV) faut-il fournir à cet ion à l'état fondamental pour observer lors de l'émission une transition électronique correspondant à la raie de longueur d'onde $\lambda = 164,05 \text{ nm}$?

3/ Calculer la longueur d'onde correspondant à la même transition électronique (émission) dans le cas de l'ion ${}_3\text{Li}^{2+}$.

Exercice 10

L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium (He) est $I_1 = 24,6 \text{ eV}$.

Quelle est l'énergie de deuxième ionisation de l'atome d'hélium ?

Configurations électroniques des atomes et des ions

OBJECTIFS : Connaître les règles de remplissage des électrons dans les couches électroniques des atomes et les cases quantiques. Connaître les règles d'ajout et de retrait des électrons dans le cas des ions. Savoir dénombrer les électrons de valence et les électrons de cœur. A partir de la configuration électronique d'un atome ou d'un ion, déterminer la position de l'élément correspondant dans la classification

Exercice 1

1°) Rappeler les caractéristiques de chacun des nombres quantiques n , l , m , et s permettant de définir un état électronique.

2°) Calculer le nombre maximum d'électrons pouvant occuper une couche de nombre quantique principal n donné.

3°) Quel est le nombre total d'états possibles pour l'électron de l'atome d'hydrogène lorsque son énergie est égale à $-0,85 \text{ eV}$?

Exercice 2

On considère les configurations électroniques suivantes :

a) $1s^2 2p^1$

b) $1s^2 2s^2 2d^1$

c) $1s^2 2s^3$

d) $1s^2 2s^2 2p^1$

e) $1s^2 2s^2 2p^3 3d^1$

f) $1s^2 2s^2 3s^1$

1°) Quelles sont celles qui représentent des atomes à l'état fondamental ou à l'état excité ?

2°) Quelles sont celles sans signification ?

Exercice 3

Donner la configuration électronique des éléments suivants et décrire leur couche de valence à l'aide de la représentation des "cases quantiques" :

bore ${}_5\text{B}$ arsenic ${}_{33}\text{As}$ rubidium ${}_{37}\text{Rb}$ xénon ${}_{54}\text{Xe}$ iridium ${}_{77}\text{Ir}$

Exercice 4

On considère la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

1°) Quel est le numéro atomique de l'atome correspondant ? Cette configuration électronique correspond-elle à l'état fondamental ?

2°) Combien d'électrons de cœur et d'électrons de valence l'atome correspondant possède-t-il ?

3°) Combien d'électrons de nombre quantique $n = 3$ la configuration électronique contient-elle ?

4°) Combien d'électrons de nombre quantique $l = 0$ la configuration électronique contient-elle ?

5°) Combien d'électrons de nombre quantique $l = 1$ la configuration électronique contient-elle ?

6°) Combien d'électrons non appariés la configuration électronique contient-elle ?

7°) Combien d'électrons de nombre quantique $m_l = +1$ la configuration électronique contient-elle ?

8°) Combien d'électrons de nombre quantique $m_s = -\frac{1}{2}$ la configuration électronique contient-elle ?

Exercice 5

Dégager de chacune des séries les éléments appartenant à la même colonne de la classification périodique et indiquer le numéro de la colonne ainsi que le bloc auquel elle appartient :

a) $Z = 3 ; 11 ; 13 ; 19$

b) $Z = 2 ; 8 ; 16 ; 34$

c) $Z = 4 ; 18 ; 36 ; 54$

Exercice 6

1°) Ecrire la configuration électronique des éléments suivants, en respectant l'ordre énergétique des niveaux électroniques, et représenter la configuration des *électrons de valence* à l'aide des "cases quantiques".

vanadium ${}_{23}\text{V}$ chrome ${}_{24}\text{Cr}$ nickel ${}_{28}\text{Ni}$ cuivre ${}_{29}\text{Cu}$

2°) Positionner ces éléments dans la classification périodique (groupe ou colonne, période).

A quel bloc de la classification appartiennent-ils ? Quel est le nom de cette famille d'éléments ?

Exercice 7

1°) Quelles sont les configurations électroniques à l'état fondamental des ions Na^+ ; O^{2-} ; F^- ?

Que peut-on dire de ces trois ions ? Comment les qualifie-t-on ?

2°) Quel atome et quel(s) ion(s) possèdent la structure électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Exercice 8

Il existe plusieurs éléments de numéro atomique inférieur à 18, qui sont caractérisés par deux électrons non appariés, à l'état fondamental.

1°) Quelles sont toutes les configurations électroniques possibles correspondant à ce cas ?

2°) Sachant que l'élément cherché appartient à la 3^{ème} période de la classification et se situe dans la colonne de l'oxygène, donner son numéro atomique, sa configuration électronique et son nom.

3°) Lorsque cet élément se combine à l'hydrogène, quelle(s) formule(s) moléculaire(s) peut-on prévoir ?

Exercice 9

Ecrire la configuration électronique et représenter les *électrons de valence* à l'aide de cases quantiques pour chacun des ions suivants :

${}_{12}\text{Mg}^{2+}$ ${}_{16}\text{S}^{2-}$ ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$ ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$ ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ ${}_{29}\text{Cu}^+$

Exercice 10 : contrôle continu novembre 2014

On considère les atomes ou ions suivants : ${}_{23}\text{V}^{2+}$ ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ ${}_{35}\text{Br}^-$ ${}_{47}\text{Ag}$

1/ Ecrire les configurations électroniques des différents atomes et ions en spécifiant les électrons de valence.

2/ Indiquer la position **des éléments**, correspondant aux atomes et aux ions, dans le tableau périodique (période, colonne).

Evolutions de quelques grandeurs sur le tableau périodique, calculs à partir des charges nucléaires effectives, notations de Lewis des atomes

OBJECTIFS : Savoir donner la représentation de Lewis d'un atome à partir de sa configuration électronique. Savoir comparer les énergies d'ionisation, l'électronégativité de deux éléments à partir de leur position dans la classification périodique. Savoir utiliser les règles de Slater pour le calcul d'une charge nucléaire effective. Savoir utiliser les charges effectives pour calculer les rayons ou les énergies des atomes et des ions.

Exercice 1

1°) Ecrire les configurations électroniques des éléments suivants, en distinguant pour chacun d'eux les électrons de valence :

soufre ${}_{16}\text{S}$ sélénium ${}_{34}\text{Se}$ tellure ${}_{52}\text{Te}$

2°) Donner la notation de Lewis de chacun de ces éléments et les positionner dans la classification périodique (groupe ou colonne, période).

3°) Classer ces éléments par ordre d'énergie d'ionisation croissante.

4°) Définir la notion d'électronégativité et classer ces éléments par ordre d'électronégativité croissante.

Exercice 2

Pour chacun des quatre éléments suivants : ${}_5\text{B}$; ${}_{13}\text{Al}$; ${}_{17}\text{Cl}$; ${}_{35}\text{Br}$

1°) Ecrire la configuration électronique en spécifiant les électrons de valence.

2°) Donner la notation de Lewis de chacun de ces éléments et les positionner dans la classification périodique (groupe ou colonne, période).

3°) Attribuer à chaque élément la valeur d'électronégativité qui lui correspond dans l'échelle de Pauling : 3,1 2,0 2,9 1,6

Exercice 3

1°) Ecrire les configurations électroniques des éléments suivants en spécifiant les électrons de valence que vous représenterez à l'aide des cases quantiques : ${}_{12}\text{Mg}$; ${}_{16}\text{S}$; ${}_{34}\text{Se}$.

2°) Donner leurs positions (période, colonne) dans la classification des éléments.

3°) Attribuer à chacun des éléments, en justifiant votre réponse, le rayon qui lui correspond parmi les rayons atomiques suivants : 0,138 nm; 0,105 nm; 0,117 nm.

Exercice 4

On considère les trois éléments suivants :

argon ${}_{18}\text{Ar}$ potassium ${}_{19}\text{K}$ calcium ${}_{20}\text{Ca}$

1°) Ecrire leur configuration électronique *en distinguant clairement les électrons de valence*.

2°) Les positionner (périodes et groupes) les uns par rapport aux autres.

3°) A l'aide des énergies de 1^{ère} et de 2^{ème} ionisation, reportées ci-dessous, identifier chacun des éléments en justifiant votre réponse par l'analyse des configurations électroniques initiales et après l'éjection d'électrons.

1 ^{ère} ionisation I_1 (eV)	2 ^{ème} ionisation I_2 (eV)	nom de l'élément
4,34	31,63	?
6,11	11,87	?
15,76	27,63	?

Exercice 5 : contrôle continu novembre 2009

1/ Définir l'énergie de première ionisation d'un élément.

2/ Ecrire les configurations électroniques des éléments suivants : $_{10}\text{Ne}$, $_{18}\text{Ar}$, $_{37}\text{Rb}$ et $_{38}\text{Sr}$

3/ A l'aide des séries de valeurs des énergies d'ionisation successives reportées dans le tableau ci-dessous, identifier chacun des éléments **en justifiant votre réponse** par l'analyse des configurations électroniques initiales et après l'éjection d'électrons.

Elément	1 ^{ère} ionisation (kJ/mol.)	2 ^{ème} ionisation (kJ/mol.)	3 ^{ème} ionisation (kJ/mol.)	4 ^{ème} ionisation (kJ/mol.)
	403	2632	3900	5080
	1520	2666	3931	5771
	549	1064	4210	5500
	2080	3952	6122	9370

Règles de Slater pour le calcul des constantes d'écran

électron considéré	Contribution des autres électrons				
	couches inférieures	couche n-1	couche n		
			s, p	d	f
ns, np	1,00	0,85	0,35	0	0
nd	1,00	1,00	1,00	0,35	0
nf	1,00	1,00	1,00	1,00	0,35

Exercice 6

Calculer les valeurs des charges nucléaires effectives ressenties par les électrons suivants :

- un électron 2p du carbone (Z=6) et du fluor (Z=9)
- un électron 3s du sodium (Z=11) et du silicium (Z=14)
- un électron 3d du cuivre (Z=29)

Exercice 7

1°) Calculer la charge nucléaire effective pour un électron de la couche de valence, dans le cas des 2 atomes $_{19}\text{K}$ et $_{16}\text{S}$.

2°) Lequel de ces deux éléments a le plus grand rayon atomique ?

Exercice 8

Pour chacun des couples suivants, indiquer l'espèce possédant le plus grand rayon (atomique ou ionique), en effectuant, lorsque c'est nécessaire, le calcul du rayon à partir de la détermination des charges nucléaires effectives :

- a) O, S b) O, F c) Mg, Mg^{2+} d) Na^+ , F^- e) Cl, Cl^-

Exercice 9 : contrôle continu décembre 2010

1/ A l'aide des règles de Slater calculer la charge nucléaire effective Z^* pour un électron de valence, dans le cas de l'atome $_{8}\text{O}$ et de l'ion $_{8}\text{O}^+$.

2/ Calculer (en eV) l'énergie de première ionisation de $_{8}\text{O}$ ($_{8}\text{O} \rightarrow _{8}\text{O}^+ + e^-$).

3/ Calculer la charge nucléaire effective Z^* pour un électron de valence, dans le cas de l'atome de $_{16}\text{S}$

4/ Calculer (en unité a_0) puis comparer les rayons de covalence des atomes de $_{8}\text{O}$ et de $_{16}\text{S}$.

Ce résultat était-il prévisible ? **Justifier votre réponse.**

Les orbitales atomiques

Lorsqu'elles sont exprimées en coordonnées sphériques $\vec{r}(r, \theta, \phi)$, les orbitales atomiques $\psi(\vec{r})$ sont factorisées sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$$

où $R_{nl}(r)$ est la fonction radiale et $Y_{lm}(\theta, \phi)$ la fonction angulaire.

Les fonctions angulaires

l	m	Y_{lm}	notation
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	s
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	p_0
	-1	$+\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(-i\phi)$	p_{-1}
	1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(+i\phi)$	p_1

Ce sont les mêmes pour tous les atomes.

Les fonctions angulaires pour les premières valeurs de l , sont données dans le tableau ci-contre.

Remarque : dans le cas des orbitales p, pour l'étude ultérieure des molécules, on utilise plus couramment les fonctions angulaires sous la forme p_x , p_y , p_z , où l'orbitale p_z est en fait p_0 , et les orbitales p_x et p_y sont des combinaisons linéaires réelles des fonctions p_{-1} et p_1 .

$$\begin{array}{l} p_z \\ p_x \\ p_y \end{array} \left| \begin{array}{l} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \\ \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \end{array} \right.$$

Les fonctions radiales

n	l	R_{nl}
1	0	$R_{1s}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$
2	0	$R_{2s}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{8}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$
	1	$R_{2p}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$

Elles ne sont obtenues sous forme analytique exacte que pour les hydrogénoïdes.

Les fonctions hydrogénoïdes pour les premières valeurs de n sont regroupées dans le tableau ci-contre.

La constante $a_0 = 0,0529$ nm est le rayon de Bohr.

On représente en général ces fonctions

en exprimant r "en unité a_0 ", c'est à dire en prenant a_0 comme unité de longueur. La variable réduite (r sans dimension) remplace donc le rapport $\frac{r}{a_0}$.

$$R_{1s}(r) = 2 \exp(-r)$$

Pour l'hydrogène par exemple, on obtient :

$$R_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{8}} (2-r) \exp\left(-\frac{r}{2}\right)$$

$$R_{2p}(r) = \frac{r}{2\sqrt{6}} \exp\left(-\frac{r}{2}\right)$$

OBJECTIFS : Comprendre qu'une orbitale atomique représente la répartition spatiale d'un électron et qu'elle n'est pas localisée.

Exercice 1

La fonction d'onde Ψ est une fonction mathématique qui peut être positive ou négative, ou complexe. Seule la quantité $|\Psi|^2$ a une signification physique.

Rappeler la signification physique de :

a) $|\Psi|^2$ b) $\int_{\text{vol}} |\Psi|^2 dv$ c) e. $\int_{\text{vol}} |\Psi|^2 dv$

d) que vaut l'intégrale : $\int_{\text{tout l'espace}} |\Psi|^2 dv$ pour un électron dans un atome.

Exercice 2

Dans un système de coordonnées sphériques centrées sur le noyau, on peut exprimer les différentes fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme:

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \times \Theta_{l,m}(\theta) \times \Phi_m(\varphi)$$

a) Comment appelle-t-on $R_{n,l}(r)$?

b) Comment appelle-t-on le produit $Y(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \times \Phi_m(\varphi)$

Exercice 3

Soit l'orbitale atomique $\Psi_{(210)}$ de H et des hydrogénoïdes de numéro atomique Z, écrite en fonction des trois variables r, θ, φ : $\Psi = \text{Cste.} \cdot e^{-Z \cdot r / 2a_0} \cdot r \cdot \cos\theta$

a) Comment nomme-t-on également cette orbitale ?

b) Quel(s) élément(s) de symétrie cette orbitale possède-t-elle ?

c) Quelle surface nodale possède-t-elle ?

d) Pour les valeurs $r = r_0, \theta = \theta_0$ et $\varphi = \varphi_0$, la fonction Ψ vaut (+ a). Pour quelles valeurs de r, θ et φ , la fonction vaut-elle (- a) ?

Molécules : Lewis, Gillespie et VSEPR

Rappels sur le modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) et les règles de Gillespie

R.J. Gillespie a établi les règles qui prévoient l'orientation des liaisons autour d'un atome donné, appelé pour la circonstance "atome central". La base du raisonnement est simple :

Tous les doublets liants et non liants, et éventuellement l'électron célibataire de la couche de valence, se repoussent mutuellement et se localisent dans des positions qui minimisent les répulsions électroniques.

La formulation VSEPR du composé s'exprime ainsi par une expression du type AX_mE_n où :

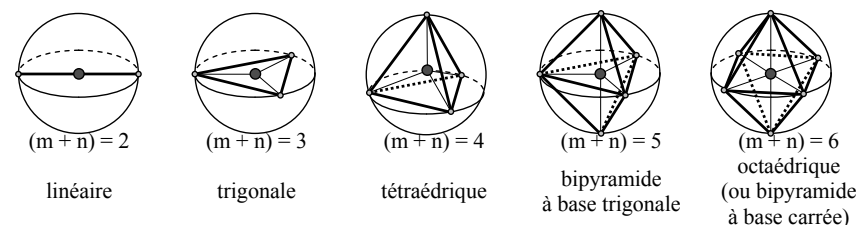
A est l'atome central, X le symbole d'un atome lié à l'atome central et E le symbole d'un doublet non liant autour de l'atome central.

⇒ **m** est le nombre de doublets liants = nombre d'atomes X liés à A.

⇒ **n** est le nombre de doublets non liants autour de A.




















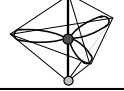

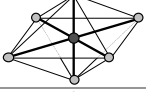
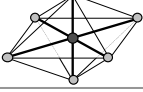
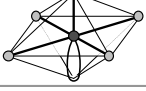

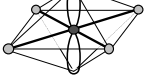
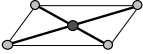
La somme (**m** + **n**) permet de définir la géométrie de l'ensemble des doublets électroniques liants et non liants autour de l'atome central, dite **figure de répulsion**.

On obtient les figures de répulsion suivantes :



Pour obtenir **la géométrie de la molécule**, il suffit d'effacer sur le dessin de la figure de répulsion les doublets non liants.

Si **n** = 0, la géométrie de la molécule et la figure de répulsion sont identiques.

structure et hybridation						
A : atome central ● X : atome ○ lié à A E : doublet non liant  de A						
m+n	Symbole de la figure de répulsion AX_mE_n	Figure de répulsion (hybridation) dictée par m+n	Représentation géométrique de la figure de répulsion (dessin)	Figure géométrique de la molécule	géométrie ou forme de la molécule (dessin) *	Exemples
2	AX_2E_0	linéaire		linéaire		BeH_2
3	AX_3E_0	triangulaire		triangulaire		BF_3
	AX_2E_1	triangulaire		coudée (en V)		$SnCl_2$
4	AX_4E_0	tétraédrique		tétraèdre		CH_4
	AX_3E_1	tétraédrique		pyramide		NH_3
	AX_2E_2	tétraédrique		coudée (en V)		H_2O
5	AX_5E_0	bipyramide triangulaire		bipyramide triangulaire		PCl_5
	AX_4E_1	bipyramide triangulaire		tétraèdre irrégulier		SF_4
	AX_3E_2	bipyramide triangulaire		forme en T		ClF_3
	AX_2E_3	bipyramide triangulaire		linéaire		ICl_2^-
6	AX_6E_0	octaédrique		octaèdre		SF_6
	AX_5E_1	octaédrique		pyramide à base carrée		ClF_5
	AX_4E_2	octaédrique		carré		ICl_4

* La forme de la molécule se déduit de la figure de répulsion par simple suppression des doublets non liants

OBJECTIFS : Représentation de Lewis de molécules et ions à un atome central et détermination de leurs géométries

Exercice 1 :

1°) Ecrire notation de Lewis de chacun des atomes suivants : ${}_1H$ ${}_7N$

On considère les trois espèces suivantes : NH_3 , NH_4^+ et NH_2^- .

2°) Déterminer le type structural sous la forme AX_mE_n et la figure de répulsion.

3°) Caractériser et représenter leur géométrie à l'aide de schémas clairs.

Exercice 2 :

On considère les molécules, PBr_5 , NF_3 , SiF_4 et CCl_4 .

Donner pour chaque molécule le schéma de Lewis, la figure de répulsion et la géométrie.

Exercice 3 :

1°) Ecrire la notation de Lewis de chacun des atomes suivants : ${}_7N$ ${}_{15}P$ ${}_{17}Cl$

2°) On considère les molécules NCl_3 et PCl_3 . Pour chacune d'elles donner la structure de Lewis.

A partir des règles de Gillespie, déterminer leur géométrie et les représenter de façon claire.

3°) Les molécules NCl_5 et PCl_5 peuvent-elles exister ? Justifier votre réponse.

Exercice 4 :

1°) Donner la notation de Lewis de chacun des atomes : ${}_8O$ et ${}_{16}S$.

2°) On considère les espèces chimiques suivantes : SO_2 et S_2O . Indiquer le nombre global d'électrons de valence de chaque espèce chimique et donner sa représentation de Lewis.

3°) Préciser le type structural sous la forme AX_mE_n et la géométrie des molécules.

Exercice 5 :

1°) Donner la configuration électronique de valence et la notation de Lewis pour les trois atomes suivants : ${}_6C$; ${}_7N$; ${}_8O$

2°) Pour chacune des molécules ou ions triatomiques suivants : CO_2 ; NO_2 ; NO_2^+ ; NO_2^- , déterminer à partir de la structure de Lewis lesquelles ont une géométrie linéaire.

Exercice 6 :

1°) On considère les espèces chimiques suivantes : $SNCl$; N_3^- et N_2O . Indiquer le nombre global d'électrons de valence de chaque espèce chimique et donner sa représentation de Lewis.

3°) Préciser le type structural sous la forme AX_mE_n et la géométrie des molécules.

Exercice 7 :

1°) Pour les atomes suivants : ${}_5B$ ${}_{13}Al$

a) écrire la configuration électronique en spécifiant les électrons de valence.

b) indiquer leur position dans le tableau périodique (période, colonne).

c) donner la notation de Lewis.

2°) Pour les molécules suivantes : BH_3 AlF_3

a) donner la structure de Lewis.

b) déterminer le type structural sous la forme AX_mE_n et la figure de répulsion.

c) représenter la géométrie à l'aide de schémas clairs.

Exercice 8

Pour les quatre molécules ou ions suivants : ICl_2^- ICl_4^- BrF_3 BrF_5 constitués uniquement d'atomes halogènes dont la configuration de valence est $ns^2 np^5$.

1°) Donner les schémas de Lewis.

2°) Déterminer le type structural sous la forme AX_mE_n et la figure de répulsion.

3°) Caractériser et représenter la géométrie à l'aide de schémas clairs.

Exercice 9

1°) Donner la configuration électronique *de valence* et la notation de Lewis pour les cinq atomes suivants : ${}_1\text{H}$; ${}_5\text{B}$; ${}_8\text{O}$; ${}_9\text{F}$; ${}_{16}\text{S}$

Pour la molécule et l'ion suivant : HSO_3F , HBO_3^{2-} ,

2°) donner les schémas de Lewis.

3°) déterminer le type structural sous la forme AX_mE_n et la figure de répulsion.

4°) caractériser et représenter la géométrie à l'aide de schémas clairs.

Exercice 10

1°) Déterminer la géométrie des molécules suivantes. (la valeur expérimentale des angles entre les liaisons est indiquée entre parenthèses).

CH_4 (109,28°); H_2O (105°); F_2O (101,5°); NH_3 (107°); PH_3 (94°); SO_3 (120°)

2°) Quelle est l'influence des doublets non liants de l'atome central sur les angles de liaison ?

3°) Expliquer la différence observée pour les angles de H_2O et F_2O d'une part et pour les angles de NH_3 et PH_3 d'autre part.

Exercice 11 :

1°) Donner la notation de Lewis de chacun des atomes : ${}_7\text{N}$ ${}_8\text{O}$ ${}_{15}\text{P}$ ${}_{17}\text{Cl}$

2°) On considère les espèces chimiques suivantes : NO_3^- ; ClO_3^- et PO_4^{3-} . Indiquer le nombre global d'électrons de valence de chaque espèce chimique et donner sa représentation de Lewis.

3°) Préciser le type structural sous la forme AX_mE_n et la géométrie des molécules.

4°) Représenter la géométrie de ces espèces et discuter la valeur des angles entre les liaisons par rapport aux valeurs idéales (60, 109, 120, 180) de la figure de répulsion symétrique.

Molécules : moments dipolaires

OBJECTIFS : définir le moment dipolaire des différentes liaisons d'une molécule et le moment dipolaire global de la molécule. Savoir les relier l'un à l'autre. Calculer le pourcentage d'ionicté d'une liaison et la fraction de charge électronique portée par chacun des atomes.

Exercice 1

1°) Pour les deux molécules suivantes H_2CO et Cl_2CO

a) Donner la formule de Lewis.

b) Caractériser et nommer la géométrie de la figure de répulsion autour de l'atome central.

Dessiner la géométrie de ces molécules.

c) Tracer sur les schémas la direction du moment dipolaire. Sachant que l'une a un moment dipolaire de 1,2 Debye et l'autre un moment de 2,3 Debye, affecter son moment dipolaire à chacune d'elles (justifier votre réponse).

2°) Pour la molécule PH_3Cl_2

a) Donner la formule de Lewis.

b) Caractériser et nommer la figure de répulsion autour de l'atome central.

c) Montrer que 3 isomères différents peuvent être envisagés : les dessiner.

Quel est celui dont le moment dipolaire est nul ? (justifier votre réponse).

données : ${}_6\text{C}$; ${}_7\text{N}$; ${}_8\text{O}$; ${}_{15}\text{P}$; ${}_{17}\text{Cl}$

Exercice 2

Pour la série des halogénures d'hydrogène, les moments dipolaires et les longueurs de liaison sont les suivants :

	HF	HCl	HBr	HI
μ (Debye)	1,82	1,08	0,80	0,40
d (nm)	0,092	0,1274	0,1414	0,1604

Calculer le pourcentage de caractère ionique pour chaque molécule. Comment expliquez-vous cette évolution ? (1 Debye = $3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m)

Exercice 3

Le moment dipolaire mesuré pour la molécule d'eau est égal à 1,85 D. Sachant que l'angle entre les liaisons est $\alpha = 104,5^\circ$ et la longueur des liaisons $d(\text{O-H}) = 0,096$ nm, calculer la fraction de charge électronique portée par chacun des atomes.

Exercice 4 : contrôle terminal janvier 2011

La molécule plane ClNO_2 (figure ci-contre) possède un moment dipolaire permanent de 0,53 Debye.

1/ Donner la notation de Lewis de ClNO_2 .

2/ Sachant que la valeur du moment dipolaire $\mu_{\text{N-Cl}}$ correspondant à la liaison NCl est égale à 0,29 D, tracer sur un schéma clair la direction des moments dipolaires électriques de chaque liaison ainsi que celle du moment dipolaire électrique global de ClNO_2 .

3/ Calculer le moment dipolaire électrique $\mu_{\text{N-O}}$ de la liaison NO.

4/ Calculer le pourcentage de caractère ionique δ des liaisons NO et NCl de ClNO_2 .

5/ Représenter les charge partielles relatives sur chaque atome de ClNO_2 .

Données : ${}_7\text{N}$; ${}_8\text{O}$; ${}_{17}\text{Cl}$; $d_{\text{N-O}} = 1,20 \text{ \AA}$; $d_{\text{N-Cl}} = 1,84 \text{ \AA}$; angle $\alpha_{\text{ONO}} = 130^\circ$

1 Debye = $3,33 \times 10^{-30}$ C.m ; charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$.

Électronégativité (selon Pauling) : $\chi_{\text{Cl}} = 3,16$ $\chi_{\text{O}} = 3,44$ $\chi_{\text{N}} = 3,0$

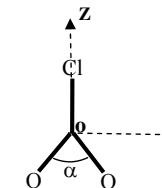


Figure 1

Diagrammes des niveaux moléculaires d'énergie

OBJECTIFS : Savoir construire un diagramme d'orbitales moléculaire pour les molécules diatomiques. Savoir placer les électrons sur ces diagrammes. Savoir calculer l'indice de liaison à partir du diagramme et savoir caractériser le magnétisme.

Exercice 1

La distribution des électrons assurant les liaisons chimiques d'une molécule est caractérisée par un jeu d'orbitales moléculaires et de niveaux moléculaires d'énergie.

1°) Comment peut-on construire les orbitales moléculaires (OM) à partir des orbitales atomiques de valence (OA) de deux atomes A et B ?

2°) Combien forme-t-on d'OM à partir de deux OA (une sur chaque atome) ? Représenter sur un diagramme en énergie, que vous commenterez, les niveaux électroniques correspondants.

3°) Dans les cas suivants, représenter les parties angulaires des OA centrées sur les atomes A et B en faisant apparaître les différents types de recouvrement que l'on obtient :

- entre deux OA de type s
- entre deux OA de type p_z
- entre deux OA de type p_x (ou p_y)

et associer dans chaque cas le diagramme correspondant des niveaux moléculaires d'énergie.

Exercice 2

1°) Représenter les diagrammes d'énergie des niveaux moléculaires pour les espèces F_2 , F_2^+ et F_2^- (F : Z=9)

2°) Calculer l'indice de liaison pour chacune des espèces chimiques. Laquelle est la plus stable ?

3°) Pour laquelle peut-on prévoir la plus grande longueur de liaison ?

4°) L'énergie de dissociation de la molécule de fluor F_2 est de 155 kJ.mol⁻¹. Déterminer le domaine des longueurs d'onde actives permettant de dissocier la molécule en l'irradiant par des photons.

Exercice 3

Construire le diagramme des niveaux électroniques de valence de la molécule d'azote N_2 et calculer l'indice de liaison. (se souvenir que l'interaction croisée $s-p$ inverse l'ordre des niveaux σ et π).

Exercice 4

La longueur de liaison dans la molécule de dioxygène O_2 est de 0,121 nm.

1°) Construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de cette molécule, sachant que les valeurs des niveaux d'énergie 2s et 2p pour l'atome d'oxygène sont respectivement égales à -34 eV et -17 eV. Calculer l'indice de liaison.

2°) Affecter à chacune des espèces chimiques suivantes O_2^{2-} , O_2^- , O_2^{2+} la longueur de liaison qui lui correspond : $l_1 = 0,112$ nm ; $l_2 = 0,126$ nm ; $l_3 = 0,149$ nm.

Exercice 5

1°) Définir l'énergie de dissociation d'une molécule diatomique A_2 .

2°) On dispose de valeurs de longueurs de liaison d'une part et d'énergies de dissociation d'autre part.

- longueurs de liaison : 0,121 nm 0,110 nm 0,141 nm
- énergies de dissociation : 155 kJ.mol⁻¹ 497 kJ.mol⁻¹ 945 kJ.mol⁻¹

On veut attribuer ces valeurs aux trois molécules diatomiques d'azote (N_2), d'oxygène (O_2) et de fluor (F_2) dont les diagrammes d'énergie des niveaux moléculaires ont été construits lors des 3 exercices précédents. Associer à chacune d'elles sa longueur de liaison et son énergie de dissociation.

3°) Montrer que du point de vue de l'évolution de l'énergie de dissociation, ces résultats sont compatibles avec le schéma de Lewis que vous donnerez pour chaque molécule.

4°) Montrer par contre que le schéma de Lewis ne permet pas dans tous les cas de traduire correctement l'appariement des électrons : discuter par exemple, la distinction entre le para- et le dia-magnétisme des molécules.

Exercice 6

On donne les valeurs des énergies des niveaux électroniques 2s et 2p des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène :

	C (Z = 6)	N (Z = 7)	O (Z = 8)	Cl (Z = 17)
E_{np} (eV)	-11,3	-14,5	-13,6	-13
E_{ns} (eV)	-16,6	-20,3	-28,5	-24,5

1°) Pensez-vous que l'on doit tenir compte de l'interaction croisée $s-p$ pour construire les diagrammes des niveaux d'énergie des molécules CN et NO ? Expliquer.

2°) Construire les diagrammes des niveaux d'énergie des molécules CN, ClO^- et NO.

3°) Calculer l'indice de liaison dans chaque cas. Quelle est la molécule la plus stable ?

4°) Caractériser le magnétisme (para- ou dia-) de ces molécules.

5°) Déterminer pour lesquelles de ces molécules ou ions on peut obtenir une stabilisation en énergie :

- dans le cas de l'addition d'un électron
- dans le cas de l'ionisation

Exercice 7

Les énergies associées aux orbitales atomiques des atomes 1H et ^{17}Cl sont respectivement :

Pour l'hydrogène $E_{1s} = -13,6$ eV

Pour le chlore $E_{3s} = -24,5$ eV et $E_{3p} = -13,0$ eV

1/ Construire le diagramme d'énergie des niveaux moléculaires de valence de la molécule HCl.

2/ Préciser le nombre d'électrons liants, antiliants et non liants.

3/ Calculer l'indice de liaison.

On ionise la molécule HCl pour former l'espèce $[HCl]^+$.

4/ A partir du diagramme d'énergie des niveaux moléculaires, estimer la valeur du potentiel d'ionisation de HCl.

Exercice 8

1°) A partir des diagrammes des niveaux moléculaires d'énergie des espèces chimiques H_2 , H_2^+ , H_2^- , comparer leurs stabilités respectives et leurs propriétés magnétiques (para- ou dia-magnétisme).

2°) Sachant que l'énergie de dissociation de H_2^+ est de 255 kJ.mol⁻¹ et que l'énergie d'ionisation de l'atome H est 13,6 eV, estimer la valeur en eV de l'énergie d'ionisation de H_2^+ . Avant de répondre à la question, représenter ces grandeurs sur le diagramme d'énergie des niveaux moléculaires de H_2^+ .

Structure cristalline des métaux

OBJECTIFS : Savoir représenter les différentes mailles de type cubique. A partir d'une maille de cristal, savoir calculer une masse volumique, un coefficient de remplissage de l'espace, une multiplicité, un rayon atomique, une compacité et un nombre de coordination.

Exercice 1

L'étude aux rayons X d'un cristal de chrome (Cr) montre que cet élément cristallise dans le système cubique centré. L'arête de la maille est $a = 0,288$ nm.

- 1°) Quel est le nombre d'atomes de chrome par maille ?
- 2°) Quelle valeur de rayon atomique peut-on attribuer au chrome ?
- 3°) Quel est le coefficient de remplissage de cette structure ?

Exercice 2

Le tungstène, de masse atomique $M(W) = 183,85$ g/mol, cristallise dans le système cubique centré. La distance entre deux atomes proches voisins est de $0,2735$ nm.

- 1°) Calculer le volume de la maille cubique.
- 2°) En déduire la masse volumique du tungstène.

Exercice 3

Le cuivre (Cu) cristallise dans le système cubique à faces centrées et le paramètre de maille est égal à $0,361$ nm. La masse volumique du cuivre est $\rho = 8920$ kg.m⁻³.

Estimer la masse atomique molaire du cuivre.

Exercice 4

Le rayon atomique du fer est de $0,124$ nm et sa masse atomique est égale à $55,847$ g/mol.

Le fer cristallise soit dans le système c.c., soit dans le système c.f.c. Calculer la masse volumique du fer dans chacun des deux systèmes.

Exercice 5

L'élément nickel (Ni), conducteur à l'état solide, cristallise dans le système cubique à faces centrées. Le paramètre de maille est $a = 0,3526$ nm.

- 1°) Représenter la maille de ce cristal en indiquant le paramètre a de cette maille. Calculer le nombre z d'atomes par maille.
 - 2°) Exprimer la relation entre le rayon r de l'atome de nickel et le paramètre a de la maille.
 - 3°) Exprimer la masse volumique ρ du nickel en fonction de la masse molaire atomique M , du paramètre de maille a et du nombre z d'atomes par maille.
- Calculer ρ en g.cm⁻³, sachant que $M = 58,69$ g/mol.
- 4°) Calculer le coefficient de remplissage C .
 - 5°) Déterminer le nombre de coordination.

Exercice 6

A 20°C la masse volumique du cuivre (Cu) est $\rho = 8,92$ g.cm⁻³.

- 1°) Quel est le volume occupé par une mole de cuivre à l'état solide ?
- 2°) Sachant que le rayon atomique du cuivre est de $0,128$ nm, calculer le volume d'une mole d'atomes libres de cuivre.
- 3°) A partir des réponses aux questions précédentes, déterminer le coefficient de remplissage pour un cristal de cuivre à 20°C .

donnée : $M(\text{Cu}) = 63,54$ g/mol

Structures cristallines des cristaux ioniques

OBJECTIFS : Connaître et savoir dessiner les mailles de type NaCl et CsCl. A partir d'une maille de cristal, savoir calculer une masse volumique, une multiplicité, une distance entre atomes et un nombre de coordination.

Exercice 1

Le chlorure de sodium (NaCl) qui cristallise dans le système c.f.c., a une masse volumique égale à 2165 kg.m⁻³ à 25°C . Calculer la distance entre atomes de chlore et de sodium proches voisins.

données : $M(\text{Na}) = 22,99$ g/mol et $M(\text{Cl}) = 35,453$ g/mol.

Exercice 2

Le chlorure de césium (CsCl) a une structure cubique qui peut être décrite de la façon suivante : les anions chlorure occupent les sommets du cube et le cation césium le centre du cube.

- 1°) Montrer que la situation inverse est une autre façon de visualiser la même structure.
- 2°) Déterminer le nombre de coordination.
- 3°) L'anion est tangent au cation. Sachant que le rapport du rayon de l'anion au rayon du cation vaut $1,0712$, montrer que les anions ne peuvent pas être tangents entre eux.

Exercice 3

Le bromure de césium (CsBr) cristallise sous deux formes : l'une de type CsCl, l'autre de type NaCl.

- 1°) Dans chaque cas, dessiner la maille cubique et déterminer le nombre d'entités CsBr par maille.
- 2°) La plus courte distance Cs-Br est :
 $d_1 = 0,372$ nm pour le type CsCl
 $d_2 = 0,362$ nm pour le type NaCl

Déterminer la masse volumique du bromure de césium dans chacun des cas.

données : $M(\text{Cs}) = 132,905$ g/mol, $M(\text{Br}) = 79,91$ g/mol.

Exercice 4

Le chlorure de potassium (KCl) a une structure de type NaCl et le fluorure de césium (CsF) une structure de type CsCl. La masse molaire de CsF est pratiquement le double de celle de KCl. Le paramètre de maille de KCl est 1,6 fois plus grand que celui de CsF.

Calculer le rapport des masses volumiques $\frac{\rho(\text{KCl})}{\rho(\text{CsF})}$.