

université
de **BORDEAUX**

Cycle Préparatoire

U.E. 4TBX101U

CHIMIE GÉNÉRALE



Année 2022-2023

Frédéric Castet, Cédric Crespos, Nathalie Geneste

GRANDEURS ET UNITÉS

GRANDEURS PHYSIQUES (Unités du Système International ou dérivées)

Grandeur	Symbol	Valeur	Unités
vitesse de la lumière	c	$2,9979.10^8$	$m.s^{-1}$
permittivité du vide	ϵ_0	$8,8542.10^{-12}$	$F.m^{-1}$ ($= m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2$)
constante de Planck	h	$6,6261.10^{-34}$	J.s
charge élémentaire	e	$1,6022.10^{-19}$	C ($= s.A$)
masse de l'électron	m_e	$9,1094.10^{-31}$	kg
masse du proton	m_p	$1,6726.10^{-27}$	kg
rayon de Bohr	a_0	$0,5292.10^{-10}$	m
constante de Rydberg	R_H	$1,0974.10^7$	m^{-1}
constante d'Avogadro	N_A	$6,0221.10^{23}$	mol^{-1}
constante de Faraday	F	96485	$C.mol^{-1}$
constante de Boltzmann	k	$1,3806.10^{-23}$	$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
constante des gaz parfaits	R	8,3145	$J.mol^{-1}.K^{-1}$

GRANDEURS ET UNITÉS DU SYSTÈME INTERNATIONAL

Grandeur	[Symbol]	Unité	Nom
longueur	[L]	m	mètre
masse	[M]	kg	kilogramme
temps	[T]	s	seconde
température	[Θ]	K	Kelvin
intensité électrique	[I]	A	Ampère
quantité de matière	[N]	mol	mole
intensité lumineuse	[J]	candela	cd

PRINCIPALES UNITÉS DÉRIVÉES

Grandeur	Unité	Nom	Correspondance
force	N	Newton	$1 N = 1 kg.m.s^{-2}$
énergie	J	Joule	$1 J = 1 N.m$
	cal	calorie	$1 cal = 4,184 J$
	eV	electron-Volt	$1 eV = 1,6022.10^{-19} J$
pression	Pa	Pascal	$1 Pa = 1 N.m^{-2}$
	atm	atmosphère	$1 atm = 1,013.10^5 Pa$
	bar	bar	$1 bar = 10^5 Pa$
	mmHg	mm de mercure	$760 mmHg = 1 atm$
charge électrique	C	Coulomb	$1 C = 1 A.s$
	F	Faraday	$1 F = 96485 C.mol^{-1}$
potentiel électrique	V	Volt	$1 V = 1 N.m.C^{-1}$
capacité électrique	F	Farad	$1 F = 1 C.V^{-1}$
moment dipolaire	D	Debye	$1 D = 3,335.10^{-30} C.m$
volume	L	litre	$1 L = 10^{-3} m^3$
température	°C	degré Celsius	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$

1 LES PREMIERS MODÈLES DE L'ATOME

1.1 Le modèle de Rutherford (1911)

La conception de la structure des atomes qui émerge au début du vingtième siècle emprunte pour l'essentiel à un modèle classique de type planétaire. A la suite des travaux d'Ernest Rutherford (1911), il est admis que l'atome peut s'apparenter à un noyau de charge positive autour duquel orbitent des particules chargées négativement : les électrons. La cohésion de l'édifice atomique résulte de la force de Coulomb jouant pour l'atome le rôle de la force de gravitation dans un système planétaire.

Soit un atome hydrogénoïde constitué d'un noyau (de charge $q_N = +Ze$) considéré comme fixe et d'un électron (de charge $q_e = -e$), tous deux étant considérés comme des masses ponctuelles. La position de l'électron sur l'orbite est déterminée par le vecteur \vec{r} dirigé du noyau vers l'électron.

1. Ecrire la force de Coulomb F_c qui s'exerce entre ces deux charges lorsqu'elles sont à une distance r l'une de l'autre, sous forme vectorielle puis sous forme scalaire.
2. Réaliser une analyse dimensionnelle de cette relation et montrer que F_c est homogène à une masse accélérée.
3. Dans l'hypothèse d'un noyau fixe autour duquel l'électron décrit une orbite circulaire avec une vitesse constante v , utiliser le principe fondamental de la dynamique pour exprimer F_c en fonction de l'accélération.
4. En déduire l'expression de son énergie cinétique $E_c = f(r)$.
5. Exprimer l'énergie potentielle E_p de l'électron sachant que la force électrostatique de Coulomb dérive de cette énergie, soit:

$$\vec{F}_c = -\frac{dE_p}{dr} \frac{\vec{r}}{\|\vec{r}\|}$$

On prendra l'énergie potentielle de référence $E_p = 0$ lorsque $r = +\infty$.

6. Quel est le rapport entre E_p et E_c ?
7. Quelle est l'expression de l'énergie totale du système $E = f(r)$?
8. Pourquoi ce modèle est-il inadapté à la description de l'atome ?

1.2 Le modèle de Bohr (1913)

En 1913, Niels Bohr publie un article intitulé *De la constitution des atomes et des molécules* dans lequel il tente de concilier un modèle atomique planétaire pour l'atome d'hydrogène et la quantification observée sur son spectre d'émission. Son hypothèse de base repose sur les 3 postulats suivants :

1. *L'électron circule à vitesse et énergie constante sur des orbites circulaires particulières sur lesquelles il y a exacte compensation entre l'attraction coulombienne du noyau et la force centrifuge.*
2. *Ces orbites particulières se limitent à celles pour lesquelles l'action, produit de la quantité de mouvement et de la longueur de l'orbite, est un multiple de la constante de Planck.*
3. *Le changement d'orbite se produit par absorption ou émission d'un photon. L'énergie du photon absorbé ou émis correspond à la différence d'énergie des deux orbites.*

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène est un modèle construit avant tout pour rendre compte de l'existence des spectres de raies atomiques. Il conjugue le modèle planétaire classique de Rutherford et une condition de quantification des orbites permises. Son mérite principal tient à

sa capacité à reproduire théoriquement les spectres de raies observés.

Les travaux de Bohr furent une avancée considérable dans l'établissement de la théorie quantique, bien qu'ils ne présentent qu'une juxtaposition d'une condition de quantification sur un modèle classique. En suggérant de distinguer, dans la notion de grandeur physique, le concept et les valeurs permises, il ouvrait la voie à une théorie formellement plus aboutie qui allait apparaître plus tard avec les travaux de Heisenberg et Schrödinger.

1. Ecrire la condition de quantification énoncée par le postulat 2.
2. Montrer que le rayon des orbites stationnaires peut s'écrire sous la forme $r = a_0 n^2 / Z$, où a_0 est le rayon de Bohr.
3. À partir d'une analyse dimensionnelle, montrer que a_0 est homogène à une distance. Calculer sa valeur.
4. Exprimer l'énergie totale $E = f(n)$, et calculer les constantes intervenant dans cette expression dans les unités couramment utilisées : J, eV, cm^{-1} .
5. Calculer les rayons des trois premières orbites stationnaires possibles pour l'atome d'hydrogène.

1.3 Spectroscopie de l'atome d'hydrogène

1. Quelle est l'expression de la différence d'énergie entre les deux niveaux les plus bas de l'atome d'hydrogène ? Calculer sa valeur.
2. En appliquant la relation de Planck, calculer la fréquence, la longueur d'onde et le nombre d'ondes de la transition lumineuse associée à la différence d'énergie précédemment calculée.
3. Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ?
4. Montrer que les longueurs d'onde absorbées ou émises par des ions hydrogénoïdes peuvent se calculer à partir de l'expression :

$$\lambda^{-1} = R_H Z^2 \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right|$$

5. Déterminer la valeur de la constante de Rydberg.

2 SPECTROSCOPIE DES HYDROGÉNOÏDES

Exercice 2.1

Soit un ion hydrogéoïde dont l'énergie d'ionisation à partir de l'état fondamental vaut 217,6 eV.

1. Définir un ion hydrogéoïde.
2. Quelle est la relation permettant de calculer les énergies des niveaux électroniques (en Joules, en eV) ?
3. De quel élément s'agit-il ? Justifier.
4. Calculer la longueur d'onde du photon nécessaire à la transition entre l'état fondamental et le 3ème niveau excité ($n = 4$). Exprimer l'énergie de ce photon en eV et en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
5. A quel domaine du spectre électromagnétique ce photon émis appartient-il ?

Exercice 2.2

1. Un atome d'hydrogène 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 $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$. Sur quel niveau l'électron se trouve-t-il après cette émission ?
2. Si l'électron de l'hydrogène est excité au niveau $n = 3$, combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors de son retour au niveau fondamental ? Classer les transitions correspondantes par fréquence décroissante des photons émis.

Exercice 2.3

1. Exprimer, en fonction de la constante de Rydberg (R_H), l'énergie d'ionisation de l'hydrogène et celle de la transition de $n = 2$ à $n = \infty$. En déduire l'expression de l'énergie de la première raie de Lyman en fonction de R_H .
2. Dans le cas de l'ion Li^{2+} , calculer :
 - (a) L'énergie nécessaire pour passer de l'état fondamental au 3ème état excité.
 - (b) L'énergie nécessaire pour ioniser l'atome à partir du 3ème état excité
 - (c) La fréquence de la radiation émise quand l'atome passe du 3ème au 2ème état excité.

Exercice 2.4

Par spectroscopie d'émission, on détermine les nombres d'ondes $\bar{\nu}$ de 4 raies *consécutives* de la série de Lyman pour un ion hydrogéoïde X donné (1 électron, $Z \neq 1$). Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Raie	$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
1	410633,533
2	401009,310
3	380216,235
4	320807,448

1. En utilisant ces résultats, déterminer pour chaque transition la valeur du nombre quantique n de l'état électronique initial.
2. En déduire la valeur de la constante de Rydberg R_X de cet ion.
3. La constante de Rydberg de l'hydrogène vaut $R_H = 109677,76 \text{ cm}^{-1}$. Comparer avec la valeur que vous avez obtenue. En déduire la nature de l'ion hydrogéoïde.

Exercice 2.5

La première raie de la série de Brackett ($n_i = 5 \rightarrow n_f = 4$) du spectre d'émission de l'ion He^+ a pour longueur d'onde 1012,5 nm. Calculer, sans autre donnée, la longueur d'onde des trois raies suivantes ($n_i = 6 \rightarrow n_f = 4$, $n_i = 7 \rightarrow n_f = 4$ et $n_i = 8 \rightarrow n_f = 4$).

Exercice 2.6

Les énergies d'ionisation de He^+ et Li^{2+} sont respectivement 54,4 eV et 122 eV.

1. Peut-on trouver une relation simple entre leur numéro atomique, leur énergie d'ionisation et celle de l'atome d'hydrogène ?
2. Calculer la valeur de l'énergie propre des 3 premiers niveaux de ces atomes. Les comparer à ceux de l'atome d'hydrogène. Pourquoi peut-on dire que l'électron devient de plus en plus lié à mesure que Z augmente ?

Exercice 2.7

La nébuleuse d'Orion est un nuage de gaz interstellaire constitué pour l'essentiel d'atomes d'hydrogène. Au cœur de cette nébuleuse, quatre étoiles émettent un rayonnement ultraviolet de longueur d'onde $\lambda = 9,50 \cdot 10^{-8}$ m qui est en partie absorbé par l'hydrogène constitutif de la nébuleuse.

1. Quelle est l'expression de l'énergie de l'atome d'hydrogène lorsque son électron se trouve dans un niveau d'énergie de nombre quantique principal n quelconque ?
2. Quelle est l'expression de l'énergie émise par cet atome lors d'une transition électronique entre un état de nombre quantique principal n_i et un état de nombre quantique principal n_f ($n_i > n_f$) ?
3. Quelle est l'énergie (en J et en eV) des photons émis par les étoiles du cœur de la nébuleuse ?
4. Ce rayonnement est absorbé par les atomes d'hydrogène de la nébuleuse. On suppose qu'avant l'absorption d'un photon de ce rayonnement, les atomes d'hydrogène sont dans leur état fondamental. Quelle sera la valeur du nombre quantique principal de l'électron d'un atome d'hydrogène après absorption d'un tel photon ?
5. Dessiner cette transition sur le diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.
6. La lumière émise par la nébuleuse, et observée par les télescopes, est due à la transition électronique entre les niveaux $n_i = 3$ et $n_f = 2$. Une telle transition est-elle possible compte tenu du résultat précédent ? Justifiez votre réponse.
7. A quelle série spectrale appartient cette transition ?
8. Calculer la longueur d'onde de la radiation émise. Dans quel domaine du spectre électromagnétique cette radiation se situe-t-elle ?

3 EFFET PHOTO-ÉLECTRIQUE

Exercice 3.1

1. Ecrire l'équation bilan de l'échange d'énergie lumière/matière lors de l'effet photoélectrique. Définir les différents termes.
2. La longueur d'onde maximale pour observer l'effet photoélectrique dans le cas du potassium est de 564 nm. Calculer l'énergie nécessaire W_0 pour arracher un électron du métal.
3. Si la longueur d'onde du rayonnement incident est de 400 nm, déterminer l'énergie cinétique des photoélectrons.
4. Exprimer la longueur d'onde de De Broglie associée au déplacement des électrons en fonction de leur énergie cinétique, et calculer sa valeur.
5. Ces électrons sont guidés vers un diaphragme dont le diamètre d'ouverture D est réglé à 13 Å. Quel phénomène peut-on observer à la sortie du diaphragme ?

Exercice 3.2

L'extraction d'un électron sur un métal M constituant une cellule photoélectrique nécessite l'utilisation d'un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_S = 287,5$ nm. Les électrons émis ont une vitesse de 240 km.s⁻¹ lorsqu'on irradie cette cellule par un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ . Calculer en kJ.mol⁻¹ l'énergie de cette dernière radiation.

Exercice 3.3

1. Une radiation électromagnétique éclairant une plaque de lithium produit des électrons animés d'une vitesse de $0,1737$ mm/s. Quelle est la longueur d'onde (en nm) de la radiation incidente, sachant que l'énergie d'ionisation du lithium est de $5,39$ eV ?
2. Dans quel domaine du spectre électromagnétique se situe cette radiation ?
3. Des électrons seraient-ils émis si la radiation incidente était dans le domaine du visible ?
Détaillez votre réponse.

Exercice 3.4

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique monochromatique de longueur d'onde 450 nm irradie une surface métallique de césium, des électrons sont émis avec une énergie cinétique égale à 1.10 eV.

1. Quelle est la vitesse des électrons émis ?
2. Pour quelle longueur d'onde du rayonnement incident leur vitesse serait-elle nulle ?
3. Quelle est l'énergie minimum nécessaire pour extraire un électron d'un cristal de césium en eV et en kcal.mol⁻¹ ?
4. Calculer l'énergie cinétique des électrons qui seront éjectés si la surface du césium est exposée à des rayons ultraviolets dont la longueur d'onde est égale à 180 nm (en eV).

Exercice 3.5

L'extraction d'un électron de césium se produit dès lors que l'on irradie le métal avec un rayonnement de longueur d'onde $0.66 \mu\text{m}$.

1. Calculer l'énergie minimale W_0 à fournir pour arracher un électron du métal (énergie de seuil photoélectrique) en eV et en kcal.mol^{-1} .
2. On irradie le césium par un rayonnement de longueur d'onde λ telle que l'énergie du photon soit égale à $2W_0$. Calculer λ et la vitesse des électrons émis.
3. Les électrons émis présentent un caractère tout à la fois corpusculaire et ondulatoire. Quelle relation fondamentale de la mécanique quantique permet de traduire cette manifestation de la dualité onde/corpuscule de la matière ? Donner la valeur de la longueur d'onde associée au déplacement de l'électron. Doit-on s'attendre à des effets quantiques de la part de l'électron ?

Exercice 3.6

On envoie une lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 550 \text{ nm}$ sur une photocathode en potassium ayant une énergie de seuil photo-électrique de 2 eV .

1. Quelle est l'énergie cinétique des électrons émis ? Quelle est leur vitesse ?
2. Calculer la longueur d'onde de De Broglie des électrons émis. Leur mouvement doit-il être traité par la mécanique quantique ou la mécanique classique suffit-elle ?
3. Expliquer pourquoi, lorsqu'on augmente l'intensité de la lumière, le nombre d'électrons émis augmente mais pas leur énergie cinétique.
4. On utilise une lumière dont la longueur d'onde est deux fois plus faible, l'effet photo-électrique a-t-il toujours lieu ? Si oui, que devient l'énergie cinétique des électrons émis ?

4 ORBITALES ET NOMBRES QUANTIQUES

Exercice 4.1

1. Quelle équation doit-on résoudre pour décrire le comportement ondulatoire d'un électron ?
2. Comment appelle-t-on les fonctions Ψ solutions de cette équation ? De quelles variables dépendent-elles ? Quel est leur sens physique ?
3. Les fonctions Ψ décrivant l'électron de l'atome d'hydrogène dépendent de trois nombres entiers n, l, m , appelés nombres quantiques. Donner les relations liant ces trois nombres.
4. Quelle nomenclature utilise-t-on pour désigner les fonctions dont les nombres quantiques sont :
 - (a) $n = 1, l = 0, m = 0$
 - (b) $n = 3, l = 2, m = 1$
 - (c) $n = 4, l = 1, m = -1$
5. Quelle est la symétrie de la fonction d'onde Ψ_{100} ?

Exercice 4.2

Classer par ordre croissant de leur énergie les électrons d'un même atome définis par les valeurs suivantes de leurs nombres quantiques. Identifier la sous-couche électronique à laquelle ils appartiennent.

1. $n = 3; l = 1; m = 0; s = +1/2$
2. $n = 4; l = 0; m = 0; s = -1/2$
3. $n = 3; l = 1; m = 0; s = -1/2$
4. $n = 3; l = 0; m = 0; s = +1/2$
5. $n = 3; l = 1; m = -1; s = +1/2$

Exercice 4.3

Soit l'atome d'hydrogène dans un état excité $n = 2$, quelles sont les valeurs possibles du jeu des 4 nombres quantiques de l'électron ?

5 STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS

Exercice 5.1

1. Énoncer les différentes règles qui permettent d'établir la configuration électronique des éléments chimiques.
2. Deux éléments de la 4^{ème} période de la classification présentent des exceptions à ces règles de remplissage.
 - (a) De quels éléments s'agit-il ?
 - (b) Écrire leur configuration électronique en précisant en quoi elle constitue une exception aux règles de remplissage énoncées question 1.
 - (c) A quelle famille chimique appartiennent ces deux éléments ?

Exercice 5.2

1. On considère les éléments de numéro atomique Z égal à 9, 11, 16 et 19. Pour chaque élément, préciser, le symbole chimique, la configuration électronique de la couche de valence et la famille chimique à laquelle il appartient.
2. Les éléments correspondant à $Z = 16$ et $Z = 19$ peuvent donner des ions isoélectroniques. Préciser la configuration électronique de ces ions et leur degré d'oxydation.

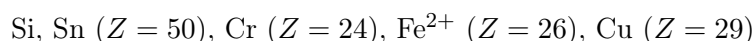
Exercice 5.3

On considère les 4 éléments suivants : Mg, Na, S, I.

1. Indiquer à quelle famille appartient chacun d'eux.
2. Donner le nombre total d'électrons de chacun, ainsi que leur configuration électronique.
3. Représenter l'occupation des orbitales atomiques de valence en utilisant le formalisme des cases quantiques.
4. Définir la notion d'électronégativité et classer ces éléments par ordre d'électronégativité décroissante.
5. Quels types d'ions ces éléments sont-ils susceptibles de former en solution ? *Justifiez votre réponse.*

Exercice 5.4

On considère les éléments et ions suivants :



1. Donner le nom de chacun d'eux.
2. Donner leur configuration électronique complète.
3. En utilisant la règle de Sanderson, indiquer pour chaque élément son caractère métallique ou non métallique.

Exercice 5.5

1. Donner la configuration électronique de l'atome de zinc ($Z = 30$).
2. Le zinc est un alcalin, alcalino-terreux, métal de transition, halogène ou gaz rare ?
3. Quelle est la configuration la plus stable pour le cation zinc ? *Justifier.*
4. Donner la formule brute du chlorure de zinc. Quel est le degré d'oxydation de l'atome de zinc dans cette molécule ?

Exercice 5.6

1. Donner la configuration électronique des éléments suivants :



2. Classer les atomes Cs, F, K, N, B et Li du plus petit au plus volumineux. *Justifiez votre réponse.*
3. Deux ions A^{2-} et B^{2+} et un élément C ont chacun 18 électrons. Déterminer A, B et C.

Exercice 5.7

1. Etablir la structure électronique de l'atome de Bore dans son état fondamental. Préciser le nombre de doublets, d'électrons célibataires et d'orbitales vacantes dans sa couche de valence.
2. On donne les 4 premières énergies d'ionisation du Bore :

$$EI_1 = 8,31 \text{ eV}, EI_2 = 25,2 \text{ eV}, EI_3 = 35,9 \text{ eV}, EI_4 = 259 \text{ eV}.$$

Expliquer la brusque augmentation de EI_3 à EI_4 .

3. Ecrire l'équation d'ionisation correspondant à la formation de l'ion hydrogénoïde du Bore.
4. Calculer la constante de Rydberg R_B , relative au spectre d'émission de cet ion hydrogénoïde.
5. Calculer pour cet ion la longueur d'onde (en nm) de la raie d'émission correspondant à la transition la moins énergétique de son spectre de Balmer (retour de l'électron sur le niveau $n = 2$).

Exercice 5.8

Soit A, B, C, D, E des éléments de la classification périodique des éléments.

L'élément A appartient à la 3ème période et son nom vient du grec argos, signifiant paresseux, inerte.

L'élément B appartient à la famille des alcalins et le gaz rare le plus proche est l'hélium.

1. A l'aide des différentes informations, compléter le tableau ci-dessous afin de caractériser ces éléments.

	Z	Nom	Symbole	Config. électronique*	Caractère métallique**
A					
B					
C	6				
D	22		Ti		
E			Ag	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$	

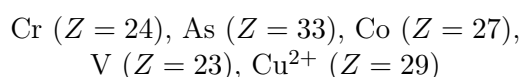
* de l'élément à l'état fondamental

** répondre par *Vrai* ou *Faux*

2. Positionner correctement ces éléments dans la classification ci-dessous.

Exercice 5.9

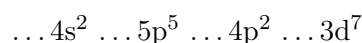
1. Donner le nom et la configuration électronique des éléments suivants :



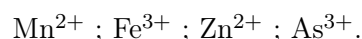
2. Classer les atomes Rb ($Z = 37$), F, S et Ge ($Z = 32$) du plus petit au plus volumineux. *Justifier.*

Exercice 5.10

1. Identifier en les nommant les éléments dont les électrons de plus haute énergie sont :



2. Quelle est la configuration électronique des ions :



3. On considère la série d'éléments suivante :



- Donner la famille chimique de chacun de ces éléments.
- Parmi ces éléments, lesquels auront des propriétés métalliques ? Justifier en précisant la règle que vous utilisez.
- Classer les éléments de cette liste par ordre d'électronégativité croissante.
- Comment évolue le rayon de covalence des éléments quand on se déplace dans une période et quand on se déplace dans une colonne ? Apporter une justification à ces deux types d'évolution.

Exercice 5.11

1. Les énergies de première ionisation et de deuxième ionisation du néon, du sodium et du magnésium sont données ci-dessous (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

	Ne	Na	Mg
1ère ionisation	2081	496	738
2ème ionisation	3952	4562	1451

On remarque que le sodium a la plus faible énergie de première ionisation et la plus forte énergie de deuxième ionisation. Comment cela peut-il s'expliquer, pour trois éléments qui se suivent dans la classification périodique ?

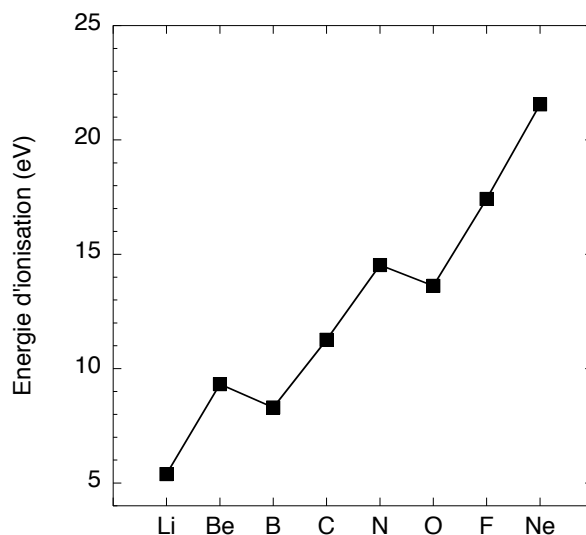
2. En justifiant votre réponse, classer les éléments par ordre croissant de rayon atomique dans la série suivante : Cs, F, K, N, Li.

Exercice 5.12

1. Donner la configuration électronique des éléments suivants (le numéro atomique est indiqué entre parenthèses) :

Mg, K(19), Cr (24), Fe (26), Br(35)

2. A quelle(s) famille(s) ces éléments appartiennent-ils ?
3. Donner la configuration électronique du cation Fe^+ .
4. L'énergie de première ionisation du Fer est égale à $762.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A quelle réaction cette énergie correspond-elle ?
5. Calculer (en nm) la longueur d'onde du rayonnement lumineux capable de provoquer cette ionisation.
6. L'énergie d'ionisation augmente avec le numéro atomique le long d'une période de la classification périodique. Le graphe ci-dessous, où les énergies d'ionisation sont reportées en eV, montre cependant deux exceptions pour les éléments de la deuxième période (B < Be et O < N). En vous basant sur les configurations électroniques de ces éléments ainsi que sur celles des ions correspondants, proposez une explication à ces deux exceptions.



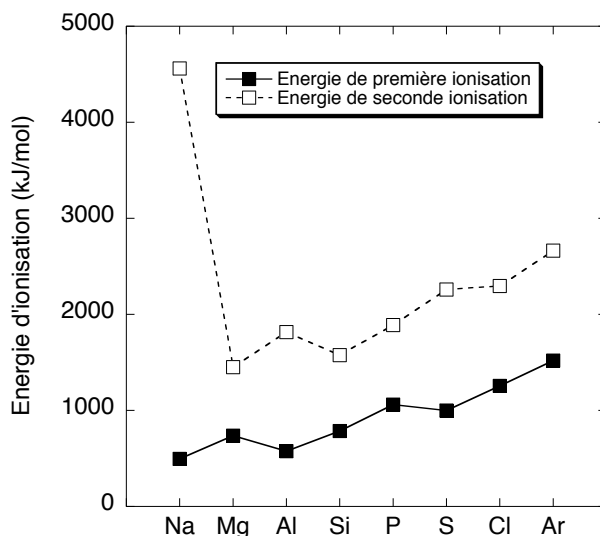
Exercice 5.13

1. Donner la configuration électronique complète des éléments suivants :

F, P, Al, Cu ($Z = 29$), Cr ($Z = 24$), Fe^{2+} ($Z = 26$), Rb ($Z = 37$)

2. Quels sont les éléments présentant un caractère métallique ?
3. Parmi ces derniers, lesquels appartiennent à la famille des métaux de transition ?
4. Classer ces éléments du plus petit au plus volumineux, en justifiant la réponse.
5. Représenter le remplissage des orbitales de la couche de valence du phosphore en utilisant le formalisme des cases quantiques, et énoncer brièvement les différentes règles qui permettent de l'établir.

6. L'évolution des énergies de première et de deuxième ionisation en fonction du numéro atomique Z est représentée ci-dessous pour les atomes de la troisième période de la classification périodique.



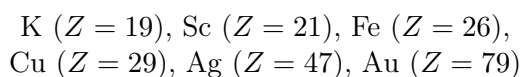
- Expliquer brièvement l'augmentation de l'énergie de première ionisation (EI₁) en fonction de Z le long de la période.
- Proposer une explication pour les deux anomalies observées sur la courbe :
 - IE₁(Al) < IE₁(Mg)
 - IE₁(S) < IE₁(P)
- Expliquer la valeur très élevée de l'énergie de deuxième ionisation mesurée pour le sodium.

Exercice 5.14

- Quel est l'ion le plus courant issu du rubidium (Rb, $Z = 37$) ?
- Quel est le numéro atomique de l'élément alcalino-terreux succédant au strontium (Sr, $Z = 38$) ?
- Un étudiant a écrit : « La configuration électronique du chrome dans son état fondamental se termine par $3d^5$. On en déduit que le chrome se situe dans la 5ème colonne du bloc d, donc dans la colonne n°7 de la classification périodique. » Trouver l'erreur commise par cet étudiant. Dans quelle colonne sur trouve en réalité le chrome ?
- Attribuer aux éléments Cl, F et Br les énergies d'ionisation suivantes (en kJ/mol) : 1681, 1251 et 1140.
- Sachant que le tellure (Te) appartient à la colonne n°16 et à la cinquième période, quel est son numéro atomique ?

Exercice 5.15

- Soient les atomes suivants :



- Donner les configurations électroniques des atomes. En déduire le nombre d'électrons de valence pour chaque atome.
- Le rubidium (Rb) appartient à la même famille que le potassium (K) et à la même période que l'argent (Ag). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

Exercice 5.16

- Ecrire la configuration électronique des éléments suivants :



- Donner la famille de chacun de ces éléments.
- Parmi les éléments Mg, Cl et Se, quels sont ceux présentant un caractère métallique ?
- Quel type d'ion formeront préférentiellement les éléments Mg, Cl et Se ? Ecrire la configuration électronique de ces ions.

Exercice 5.17

Le tableau ci-dessous reporte les valeurs (en eV) des énergies de première (E_1) et de deuxième ionisation (E_2) des éléments Ar ($Z = 18$), K ($Z = 19$) et Ca ($Z = 20$).

	E_1	E_2
Ar	15,760	27,630
K	4,341	31,630
Ca	6,113	11,872

- Donner les définitions de l'énergie de 1ère et de l'énergie de 2ème ionisation, et écrire les équations des processus physiques correspondants.
- A partir de la configuration électronique de ces éléments, expliquer l'évolution de leur énergie de 1ère ionisation.
- On remarque que le potassium possède la plus faible énergie de 1ère ionisation et la plus forte énergie de 2ème ionisation. Comment cela peut-il s'expliquer ?
- Pour cet élément, calculer les longueurs d'onde nécessaires pour provoquer ces deux ionisations. Dans quel domaine du spectre électromagnétique se situent-elles ?

Données : $c = 2,9979.108 \text{ m.s}^{-1}$; $h = 6,6261.10^{-34} \text{ J.s}$; $e = 1,6022.10^{-19} \text{ C}$

Exercice 5.18

Le tableau ci-dessous reporte les longueurs de liaison des molécules LiH, FH, et LiF.

Li-H :	$L = 159 \text{ pm}$
F-H :	$L = 88 \text{ pm}$
Li-F :	$L = 185 \text{ pm}$

- A partir de ces données, déterminer les rayons de covalence des éléments H, Li et F.
- Comment peut-on expliquer l'évolution du rayon de covalence de H à Li ? Et de Li à F ?

Exercice 5.19

1. Ecrire la configuration électronique des atomes d'oxygène et d'aluminium, et donner pour chaque élément le nombre d'électrons de valence et le nombre d'électrons de cœur.
2. Schématiser pour ces deux éléments l'occupation des orbitales de valence à l'aide du formalisme des cases quantiques. En déduire le nombre d'électrons célibataires et de doublets non liants.
3. Ces éléments possèdent-ils un caractère métallique ? *Justifier.*
4. Quels types d'ions auront tendance à former ces deux éléments ? Ecrire les configurations électroniques correspondantes.
5. L'alumine a pour formule brute Al_2O_3 . Calculer les nombres d'oxydation de l'oxygène et de l'aluminium dans cette molécule.

Exercice 5.20

On donne ci-dessous les énergies d'ionisation successives (EI, en kJ/mol) de l'aluminium.

- 1ère ionisation : $\text{EI}_1 = 577.5$
2ème ionisation : $\text{EI}_2 = 1816.7$
3ème ionisation : $\text{EI}_3 = 2744.8$
4ème ionisation : $\text{EI}_4 = 11577.5$

1. Ecrire la réaction correspondant à la $n^{\text{ème}}$ ionisation.
2. Justifier la brusque augmentation entre EI_3 et EI_4 .
3. Calculer (en nm) les longueurs d'ondes des rayonnements susceptibles de provoquer ces deux ionisations. A quels domaines du spectre électromagnétique appartiennent-ils ?

Exercice 5.21

On donne ci-dessous les rayons covalents (R, en pm = 10^{-12} m) de l'hydrogène, du lithium et du fluor.

- H : R = 37 pm
Li : R = 133 pm
F : R = 64 pm

1. Justifier pourquoi $R(\text{Li}) > R(\text{H})$ et $R(\text{Li}) > R(\text{F})$.
2. Calculer la longueur des liaisons Li-H et Li-F.
3. Classer ces trois éléments par ordre croissant d'électronégativité.
4. La différence d'électronégativité de ces éléments est à l'origine de l'existence d'un moment dipolaire dans les molécules Li-H et Li-F. En orientant par convention le moment dipolaire de l'élément chargé négativement vers l'élément chargé positivement, schématiser le dipôle de ces deux molécules.

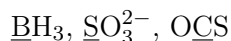
6 FORMALISME DE LEWIS

GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE

MODÈLE DES ORBITALES HYBRIDES

Exercice 6.1

Déterminer, pour chacun des composés suivants, dans lesquels l'atome central est souligné :



1. Le schéma de Lewis (lorsque le cas se présente, écrire les diverses formes mésomères).
2. L'environnement électronique de l'atome central en utilisant la nomenclature de Gillespie (AX_nE_m).
3. Le nom de la figure de répulsion des doublets électroniques.
4. La géométrie de la molécule (nom, schéma et valeur approximative des angles de liaison).
5. L'hybridation de l'atome central.

Exercice 6.2

1. Ecrire la structure de Lewis la plus stable des ions carbonate CO_3^{2-} et sulfite SO_3^{2-} .
2. En appliquant les règles de Gillespie, déterminer lequel de ces deux ions présente un moment dipolaire (*justifier*).

Exercice 6.3

1. On considère la molécule ClF_3 (Cl est l'atome central).
 - (a) Donner la structure électronique de valence des atomes de chlore et de fluor.
 - (b) Etablir la structure de Lewis de la molécule ClF_3 .
 - (c) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome de chlore dans la nomenclature VSEPR.
 - (d) Donner la figure de répulsion de la molécule ClF_3 .
 - (e) Donner la géométrie de la molécule, en justifiant si nécessaire la position du (des) doublet(s) non liant(s) sur l'atome central.
 - (f) Donner l'état d'hybridation de l'atome de chlore.
2. On considère les molécules AH_3 , où $\text{A} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$. Les angles de liaison HAH sont donnés ci-dessous (en degrés) pour chacune des molécules :

NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
107,3	93,3	91,8	91,3

Comment peut-on expliquer l'évolution de l'angle de liaison dans cette série ?

Exercice 6.4

1. Ecrire les configurations électroniques des atomes N et Cl, en précisant le nombre d'électrons célibataires et de doublets non liants sur la couche de valence.
2. Ecrire la structure de Lewis de la molécule H_2NCl .
3. A partir du modèle VSEPR, déterminer sa géométrie en précisant la valeur théorique des angles de liaison.
4. En réalité, l'angle H-N-H diffère légèrement de l'estimation théorique. Sera-t-il inférieur ou supérieur ? Pour quelle(s) raison(s) ?
5. Donner l'état d'hybridation de l'atome d'azote dans cette molécule.

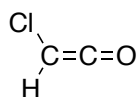
Exercice 6.5

On considère les molécules de méthanimine H_3CNH_2 et de méthanimine H_2CNH .

1. Ecrire la structure de Lewis de ces deux molécules.
2. Quelle est l'hybridation des atomes de carbone et d'azote dans ces molécules ?
3. Dans ces deux molécules, proposer un schéma des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et de type π .
4. Dans quelle molécule les groupements carbonés et azotés sont-ils susceptibles de pouvoir tourner librement autour de l'axe C-N ? Justifiez votre réponse.

Exercice 6.6

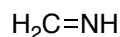
On considère la molécule schématisée ci-dessous.



1. Compléter la structure de Lewis en y faisant figurer les éventuels doublets non liants.
2. Donner l'état d'hybridation des atomes Cl, C et O.
3. Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et de type π .

Exercice 6.7

On considère la molécule de méthanimine :



1. Quelle est l'hybridation des atomes de carbone et d'azote dans cette molécule ?
2. Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et de type π .

Exercice 6.8

On considère la molécule PH_3Cl_2 .

1. Ecrire le schéma de Lewis de cette molécule.
2. Prévoir la géométrie de cette molécule en utilisant le modèle VSEPR. Schématiser la molécule en indiquant la valeur des angles de liaison. Peut-on prévoir plusieurs structures stables ?
3. Quels sont les états d'hybridation de P et Cl ?
4. Sachant que la configuration électronique de valence du phosphore est similaire à celle de l'azote, peut-on envisager l'existence de la molécule NH_3Cl_2 ? *Justifiez votre réponse.*

Exercice 6.9

1. Ecrire les formules de Lewis de l'aminométhane (méthylamine) $\text{CH}_3\underline{\text{N}}\text{H}_2$, du méthane-thiol (méthylmercaptan) $\text{CH}_3\underline{\text{S}}\text{H}$ et du chlorure de carbonyle (phosgène) $\text{O}\underline{\text{C}}\text{Cl}_2$. (Dans chacune de ces molécules, l'atome souligné est l'atome central).
2. Donner pour chacune des trois molécules : l'environnement électronique de l'atome central dans la nomenclature VSEPR (AX_mE_n), la forme de la figure de répulsion et la géométrie moléculaire, en précisant dans chaque cas l'ordre de grandeur des angles de liaison.
3. Donner l'état d'hybridation de l'atome central pour les trois molécules.
4. Proposer un schéma des liaisons à partir des cases quantiques pour la molécule OCCl_2 .
5. Justifier la différence observée entre les angles de liaisons (107° , 102° et 87°) dans les molécules NH_3 , NF_3 et ClF_3 .
6. A partir des états de valence du phosphore et de l'azote, expliquez la formation de NH_3 et PH_3 , puis celle de PH_5 . Expliquez l'inexistence de NH_5 .

Exercice 6.10

1. Donner pour chacune des molécules suivantes : CH_4 , NH_3 , H_2O , BH_3
 - (a) la représentation de Lewis
 - (b) la forme de la figure de répulsion, en indiquant la valeur des angles de liaison.
 - (c) la géométrie moléculaire.
 - (d) l'état d'hybridation de l'atome central
2. Expliquer pourquoi l'angle de valence est plus faible dans l'ammoniac NH_3 ($\angle(\text{H}\text{N}\text{H}) = 107,3^\circ$) que dans le méthane CH_4 ($\angle(\text{H}\text{C}\text{H}) = 109,5^\circ$).
3. En utilisant le formalisme des cases quantiques, proposer un schéma des liaisons existant dans la molécule d'allène $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. La molécule est-elle plane ? *Justifiez votre réponse.*

Exercice 6.11

1. Déterminer, pour chacun des composés suivants (l'atome central est souligné) :



- (a) Le schéma de Lewis.
- (b) L'environnement électronique de l'atome central en utilisant la nomenclature du modèle VSEPR (AX_nE_m).

- (c) Le nom de la figure de répulsion.
 - (d) La géométrie de la molécule (nom, schéma et valeur théorique des angles de liaison).
 - (e) L'hybridation de l'atome central.
2. Donner une interprétation de la diminution progressive de l'angle entre les liaisons dans les dérivés ioniques de l'ammoniac :

NH_4^+	NH_3	NH_2^-
$109,5^\circ$	$107,0^\circ$	$104,0^\circ$

3. On considère les molécules $\underline{\text{Si}}\text{F}_4$, $\underline{\text{P}}\text{OF}_3$ et $\text{N}\underline{\text{S}}\text{F}_3$ (l'atome central est souligné).
- (a) Représenter ces trois molécules dans le formalisme de Lewis et indiquer la forme de la figure de répulsion dans la nomenclature VSEPR.
 - (b) Donner une interprétation de la fermeture progressive de l'angle FAF (A = atome central) dans cette série :

SiF_4	POF_3	NSF_3
$109,5^\circ$	$102,0^\circ$	$98,0^\circ$

4. Attribuer à chacune des molécules NH_3 , PH_3 et AsH_3 l'angle de liaison HAH (A = atome central) approprié parmi les valeurs suivantes : $107,0^\circ$; $93,8^\circ$; $91,6^\circ$. *Justifier.*

Exercice 6.12

On considère la molécule suivante : $\text{H}_2\text{C}_{(1)}=\text{C}_{(2)}=\text{C}_{(3)}\text{H}-\text{C}_{(4)}\text{SOH}$ où les indices (1), (2), (3), et (4) permettent de différencier les atomes de carbone dans la molécule.

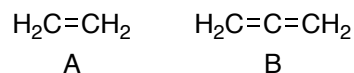
1. Ecrire la structure de Lewis de la molécule.
2. Appliquer la théorie VSEPR aux atomes de carbone, d'oxygène et de soufre. Préciser l'environnement de chacun de ces atomes et la valeur des angles de valence. En déduire l'état d'hybridation de ces atomes.

Exercice 6.13

1. Donner la structure électronique de valence des atomes de phosphore et de chlore, et la représenter en utilisant le formalisme des cases quantiques.
2. Le pentachlorure de phosphore existe sous forme neutre PCl_5 à l'état gazeux, et sous forme d'ions PCl_4^+ et PCl_6^- à l'état solide. Etablir pour les trois espèces:
 - (a) La structure de Lewis.
 - (b) La structure de l'environnement électronique du phosphore dans la nomenclature VSEPR.
 - (c) La figure de répulsion associée.
 - (d) La géométrie de la molécule.
 - (e) L'état d'hybridation de l'atome de phosphore.
3. Evaluer les angles de liaison Cl-P-Cl dans les trois espèces.

Exercice 6.14

On considère les molécules d'éthylène (A) et d'allène (B) représentées ci-dessous :



1. Donner l'état d'hybridation des deux carbones dans la molécule d'éthylène.
2. Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les orbitales participant à la formation des liaisons de type σ et π .
3. Donner un schéma équivalent de la formation des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques.
4. Donner l'état d'hybridation des deux carbones latéraux et du carbone central dans la molécule d'allène.
5. Les deux groupes CH_2 sont-ils coplanaires dans la molécule d'allène ? Justifiez votre réponse en schématisant les orbitales atomiques impliquées dans la formation des doubles liaisons.

Exercice 6.15

1. On considère les molécules $\text{Br}\underline{\text{F}}_3$, $\text{H}\underline{\text{N}}\text{O}_2$ et $\text{H}_2\underline{\text{S}}\text{O}_4$ (l'atome central est souligné). Pour chaque molécule, répondre aux questions suivantes :
 - (a) Etablir la structure de Lewis de la molécule, en faisant apparaître si besoin plusieurs schémas de résonance.
 - (b) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome d'azote dans la nomenclature VSEPR.
 - (c) Donner la figure de répulsion de la molécule.
 - (d) Donner la géométrie de la molécule.
 - (e) Donner l'état d'hybridation de l'atome central.
2. On considère la molécule de formaldéhyde (H_2CO).
 - (a) Quel est l'état d'hybridation des atomes C et O dans cette molécule ?
 - (b) Schématiser la formation des liaisons à l'aide du formalisme des cases quantiques.
 - (c) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et π .
3. Donner, en le justifiant, l'évolution de l'angle de liaison dans les molécules suivantes :



4. Des deux molécules BH_3 et NH_3 , quelle est celle qui possède un moment dipolaire non nul ? Justifier.

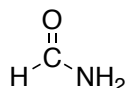
Exercice 6.16

Les oxydes d'azote NO_x sont produits lors de la combustion de l'essence dans les cylindres des moteurs à explosion dans lesquels la température et la pression sont élevées.

1. Le monoxyde d'azote NO est formé par réaction entre le diazote et le dioxygène de l'air.
 - (a) Ecrire l'équation bilan de cette réaction.
 - (b) Donner la structure des trois molécules impliquées dans le formalisme de Lewis.
 - (c) Le dioxygène est paramagnétique. Cette observation expérimentale est-elle en accord avec la structure de Lewis ?
2. En refroidissant, le monoxyde d'azote s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote NO_2 . Ce dernier peut former l'acide nitrique HNO_3 .
 - (a) Donner la structure de l'acide nitrique dans le formalisme de Lewis.
 - (b) Ecrire deux structures de Lewis du dioxyde d'azote dans lesquelles l'électron célibataire est porté soit par l'azote soit par l'oxygène. Quelle est la structure la plus probable ? *Justifier.*

Exercice 6.17

On considère la molécule de formamide schématisée ci-dessous.



1. Compléter la structure de Lewis en y faisant figurer les éventuels doublets non liants.
2. Donner l'état d'hybridation des atomes N, C et O.
3. Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et π .
4. Donner un schéma équivalent de la formation des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques.

Exercice 6.18

1. Molécules H_2NCl et SF_4
 - (a) Ecrire les configurations électroniques des atomes N et Cl, en précisant le nombre d'électrons célibataires et de doublets non liants sur la couche de valence.
 - (b) Ecrire la structure de Lewis de la molécule H_2NCl .
 - (c) A partir du modèle VSEPR, déterminer sa géométrie en précisant la valeur théorique des angles de liaison.
 - (d) En réalité, l'angle H-N-H dans H_2NCl diffère légèrement de l'estimation théorique. Sera-t-il inférieur ou supérieur ? Pour quelle(s) raison(s) ?
 - (e) La molécule SF_4 est-elle polaire ? Si oui, tracer sur un schéma le sens et l'orientation du dipôle moléculaire.
2. Molécule d'ozone O_3
 - (a) Etablir la structure de Lewis de la molécule, en faisant apparaître les différentes formes mésomères.

- (b) A partir du modèle VSEPR, déterminer sa géométrie en précisant la valeur théorique des angles de liaison.
 - (c) Déterminer l'état d'hybridation de l'atome central.
3. Molécule H_2CO
- (a) Etablir la structure de Lewis de cette molécule.
 - (b) Déterminer l'état d'hybridation des atomes C et O.
 - (c) Représenter schématiquement les orbitales hybrides, et distinguant les liaisons de type σ et les liaisons de type π .

Exercice 6.19

On considère un ensemble de molécules dans lesquelles l'environnement électronique de l'atome central est de type AX_mE dans la nomenclature VSEPR (modèle de Gillespie). Pour m variant de 2 à 5 :

1. Schématiser et nommer la figure de répulsion, en justifiant la position du doublet électronique non liant dans les cas où plusieurs possibilités non équivalentes existent.
2. Préciser l'ordre de grandeur des angles de liaison.
3. Indiquer la forme (géométrie) de la molécule.
4. Donner l'état d'hybridation de l'atome central.
5. Proposer un exemple de molécule dans lesquelles $\text{X} = \text{H}$.

Exercice 6.20

On considère les molécules de diimide $\text{HN}=\text{NH}$ et d'hydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

1. Ecrire la structure de Lewis de ces deux molécules.
2. En utilisant la nomenclature VSEPR (Gillespie), donner la nature de l'environnement électronique des atomes d'azote dans ces deux molécules. En déduire leur état d'hybridation.
3. L'énergie nécessaire pour provoquer la rotation des groupements azotés autour de l'axe $\text{N}-\text{N}$ est égale à 33 kJ/mol pour la molécule d'hydrazine, et à 200 kJ/mol pour la molécule de diimide. Comment peut-on expliquer une telle différence ?
4. Dans le cas de la molécule de diimide :
 - (a) Etablir un schéma des liaisons covalentes en utilisant le formalisme des cases quantiques.
 - (b) Schématiser les orbitales hybrides intervenant dans les liaisons covalentes.
 - (c) Sur ces deux schémas, distinguer les liaisons de type σ et de type π .

Exercice 6.21

1. La molécule SO_2 (dioxyde de soufre) a une forme coudée avec un angle de 119° . Son moment dipolaire est de 1,650 D et la longueur des liaisons est de 143 pm.
 - (a) Calculer le moment dipolaire de la liaison SO .
 - (b) Calculer les charges réelles portées par chaque atome.
 - (c) Déterminer le degré d'ionocité (en %) des liaisons SO .

2. Pour chacune des molécules suivantes :



- Donner la nature de l'environnement électronique de l'atome central dans la nomenclature VSEPR (modèle de Gillespie).
- Nommer et schématiser la figure de répulsion.
- Donner la géométrie de la molécule en précisant l'ordre de grandeur des angles de liaison.
- Donner l'hybridation de l'atome central.
- Indiquer si la molécule est polaire, et schématiser la direction du moment dipolaire le cas échéant.

Exercice 6.22

1. Pour chacune des molécules suivantes : SO_2 , SH_2 , SOCl_2 , $\text{CO}(\text{OH})_2$, SF_4

- Etablir la structure de Lewis.
- Indiquer la nature de l'environnement électronique de l'atome central dans la nomenclature VSEPR (AX_nE_m).
- Schématiser et nommer la figure de répulsion.
- Indiquer la forme (géométrie) de la molécule en précisant l'ordre de grandeur des angles de liaison
- Donner l'état d'hybridation de l'atome central.

2. L'atome de brome dans la molécule BrF_3 possède trois doublets liants (DL) et deux doublets non liants (DNL), pouvant adopter une position axiale ou équatoriale.

- Quel est l'état d'hybridation de l'atome de Brome ?
- Schématiser les trois figures de répulsion possibles de la molécule, en considérant les différentes positions non équivalentes des doublets liants et non liants.
- Dans chaque cas, décompter le nombre d'interactions électrostatiques de type DL-DNL et DNL-DNL dans lesquels les doublets électroniques forment un angle de 90° .
- En déduire la figure de répulsion la plus stable et la géométrie de la molécule BrF_3 .
- Cette molécule est-elle polaire ? Si oui, schématiser l'orientation du dipôle.

Exercice 6.23

On considère la molécule CH_3CHO .

- Etablir la structure de Lewis de cette molécule.
- Indiquer la nature de l'environnement électronique des atomes de carbone et d'oxygène dans la nomenclature VSEPR, et leur état d'hybridation au sein de la molécule.
- Etablir un schéma de la formation des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques.
- Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et de type π .

Exercice 6.24

- On considère le cation allyle $[\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2]^+$.
 - Etablir la représentation de Lewis de cet ion.
 - Au sein de cet ion, les liaisons C-C sont de même longueur ($L = 1,38 \text{ \AA}$). Justifier que L est inférieure à la liaison C-C dans l'éthane ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $L = 1,50 \text{ \AA}$) et supérieure à la liaison C-C dans l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $L = 1,33 \text{ \AA}$).
- On considère les ions cyanate NCO^- et azoture N_2^- .
 - Donner le nombre d'électrons de valence dans ces deux ions.
 - Etablir leur représentation de Lewis.
 - En utilisant la nomenclature VSEPR, donner la nature de l'environnement électronique et l'état d'hybridation de l'atome central dans ces deux ions.
 - En déduire la géométrie des deux molécules.

Exercice 6.25

On donne dans le tableau suivant l'évolution de l'angle de valence $\alpha = \text{B-A-B}$ (en degrés) dans les molécules de type AB_3 , où A et B sont deux atomes différents.

	B = F	B = Cl
A = N	102,2	107,1
A = P	97,8	100,3
A = As	96,1	98,6
A = Sb	87,3	97,2

- En utilisant la nomenclature VSEPR, donner la nature de l'environnement électronique de l'atome A dans ces deux séries de molécules.
- En déduire la forme de la figure de répulsion, la géométrie moléculaire, et l'angle de valence théorique attendu dans ces deux séries.
- Justifier le fait que les angles reportés dans le tableau sont tous inférieurs à l'angle théorique.
- Proposer une explication à la diminution de l'angle α le long d'une colonne du tableau.
- Proposer une explication à l'augmentation de l'angle α le long d'une ligne du tableau.

Exercice 6.26

- Bien que présentant des formules chimiques analogues, les trois molécules BCl_3 , NCl_3 et BrCl_3 ont des géométries différentes. Expliquer ce résultat à partir du modèle VSEPR.
- L'association d'atomes de brome et de fluor peut conduire à trois molécules différentes : BrF , BrF_3 et BrF_5 . Donner pour chaque molécule :
 - La structure de Lewis.
 - La géométrie.
 - L'état d'hybridation de l'atome central.
- Le fluor et le brome appartiennent à la même famille des halogènes. On note cependant que la molécule BrF_3 existe, alors que la molécule FBr_3 n'existe pas. Proposer une explication.

Exercice 6.27

On considère les molécules NO_2 et N_2O , dans lesquelles l'atome central est un atome d'azote.

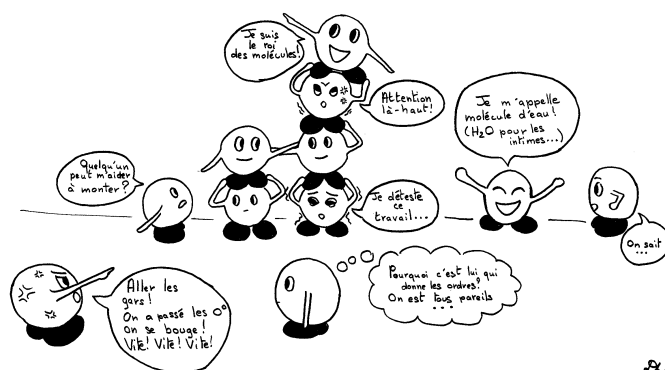
1. Etablir la configuration électronique des atomes N et O. Schématiser l'occupation des orbitales atomiques en utilisant le formalisme des cases quantiques.
2. Combien d'électrons de valence les molécules NO_2 et N_2O possèdent-elles ? Que peut-on dire de la molécule NO_2 ?
3. En utilisant le formalisme de Lewis, représenter les deux structures mésomères possibles pour chacune de ces molécules. Indiquer laquelle est la plus probable si elles sont non équivalentes.
4. Les distances moyennes impliquant les éléments N et O sont reportées dans le tableau suivant (en pm), en fonction de la multiplicité de la liaison.

	Liaison simple	Liaison double	Liaison triple
N–N	145	125	110
N–O	145	120	/
O–O	147	121	/

Dans la molécule N_2O , les longueurs des liaisons N–N et N–O sont de 113 et 129 pm, respectivement. Commenter ce résultat en se basant sur les résultats de la question 3.

5. Indiquer pour chaque molécule la nature de l'environnement électronique de l'atome central dans la nomenclature VSEPR, ainsi que son état d'hybridation. En déduire la structure géométrique des deux molécules.
6. Comment peut-on expliquer qu'à température ambiante, N_2O soit en équilibre avec N_2O_4 selon la réaction $2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$?
7. Etablir la structure de Lewis du composé d'addition N_2O_4 .

7 MOMENT DIPOLAIRE INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES



Exercice 7.1

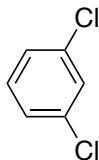
1. Le tableau suivant reporte le moment dipolaire et la distance interatomique dans les halogénures d'hydrogène HX (avec X= F, Cl, Br et I). Calculer le pourcentage de caractère ionique de la liaison H-X.

HX	μ_{exp} (D)	d (nm)
HF	1,98	0,092
HCl	1,03	0,127
HBr	0,79	0,141
HI	0,38	0,161

2. La molécule LiF a un moment dipolaire égal à 6,33 D. Sachant que la distance interatomique est 0,152 nm, calculer les charges partielles portées par ces deux atomes. Comment peut-on appeler une telle liaison ?

Exercice 7.2

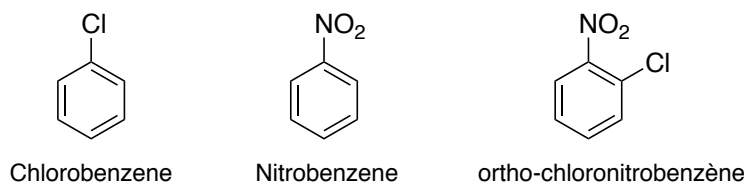
1. Le moment dipolaire d'une liaison OH vaut $\mu_{OH} = 1,51$ D. L'angle de valence de la molécule d'eau est de $104,5^\circ$. Calculer le moment dipolaire de la molécule.
2. Le moment dipolaire résultant du méta-dichlorobenzène, schématisée ci-dessous, vaut $\mu = 1,5$ D. En supposant que tous les angles de valence sont de 120° , calculer le moment dipolaire μ_{C-Cl} des liaisons C-Cl (on ne tiendra pas compte de la polarisation des liaisons C-H).



3. La molécule BrF_5 possède-t-elle un moment dipolaire ?

Exercice 7.3

1. Le moment dipolaire du chlorobenzène est égal à $\mu_A = 1,69$ D, et celui du nitrobenzène est égal à $\mu_B = 4,22$ D. En supposant que tous les angles de valence sont de 120° , calculer le moment dipolaire résultant de la molécule d'ortho-chloronitrobenzène.

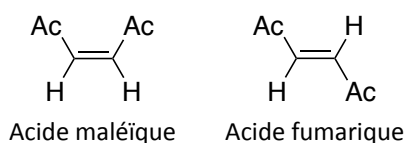


2. Expliquer l'évolution de la température de fusion dans la série de molécules suivantes :

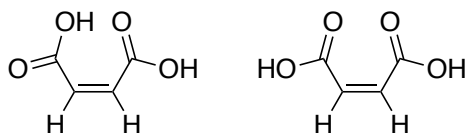
LiF	LiCl	LiBr	LiI
870°C	613°C	547°C	446°C

Exercice 7.4

On considère les deux isomères suivants :



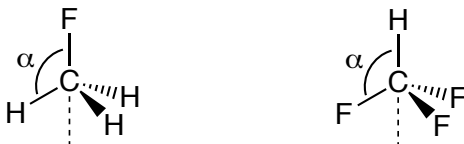
- Sachant que la liaison C-Ac (Ac = fonction acide carboxylique, -COOH) est polarisée et que la polarité des liaisons C-H est négligeable, calculer le moment dipolaire total de chacune de ces molécules. On donne $\mu_{C-Ac} = 1,89$ D. Les angles de liaison sont tous égaux à 120° .
- Les 2 structures ci-dessous peuvent exister pour la molécule d'acide maléïque. Peut-on prédire quelle sera la forme la plus stable ? Justifier votre réponse.



- Les deux substances sont solides à température ambiante. L'acide fumarique possède un point de fusion à 287°C (en tube scellé car à l'air libre il se décompose) alors que le point de fusion de l'acide maléïque est de 130°C . Justifiez cette forte différence entre les deux isomères.

Exercice 7.5

Les molécules CH_3F et CF_3H sont des molécules polaires dont la structure géométrique est un tétraèdre régulier (voir schémas ci-dessous).



On considère que les angles de liaisons sont tous égaux ($\alpha = \text{FCH} = \text{HCH} = \text{FCF}$). On note respectivement μ_{CH} et μ_{CF} la valeur des moments dipolaires le long des liaisons CH et CF. Les valeurs d'électronégativité χ des atomes H, C et F dans l'échelle de Pauling sont données ci-dessous.

Atome	H	C	F
χ	2,2	2,5	4,1

- Quelle est la valeur de l'angle α dans ces deux molécules ?

- Pour chaque molécule, schématiser l'orientation des dipôles de liaison et l'orientation du dipôle total.
- Etablir l'expression du moment dipolaire total des deux molécules en fonction des moments dipolaires de liaison μ_{CH} et μ_{CF} et de l'angle α .
- En utilisant la valeur numérique de l'angle α , déduire que les molécules CH_3F et CF_3H doivent posséder le même moment dipolaire.
- On relie la fraction de charge élémentaire qui apparaît sur les atomes A et B engagés dans une liaison A–B à la différence d'électronégativité ($\Delta\chi = \chi_A - \chi_B > 0$) entre ces deux atomes par l'expression suivante :

$$\delta = 0,16\Delta\chi + 0,035(\Delta\chi)^2$$

Calculer la valeur de δ pour les liaisons CH et CF.

- On donne les distances interatomiques $d_{CH} = 109$ pm et $d_{CF} = 140$ pm. Déterminer la valeur des dipôles de liaison μ_{CH} et μ_{CF} (en C.m et en Debye). $e = 1,602.10^{-19}$; $1 \text{ D} = 3,335.10^{-30}$ C.m.
- En déduire la valeur du moment dipolaire de la molécule CH_3F .
- La valeur du dipôle de la molécule CH_3F est en réalité inférieure à celle déterminée à la question 7. Proposer une explication à ce désaccord.

Exercice 7.6

- On donne ci-dessous les énergies d'interactions de Keesom, Debye et London caractéristiques de divers corps (en J.mol^{-1}).

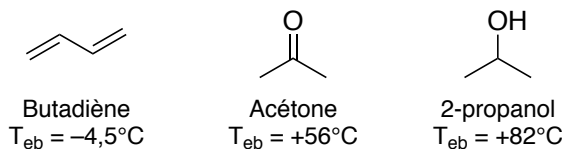
	Ar	CH_4	NH_3	H_2O
Keesom	0	0	2130	12040
Debye	0	0	560	1220
London	550	1500	3570	4190

Expliquer brièvement la nature de ces différentes interactions.

- Pourquoi l'argon et le méthane ne développent-ils pas de forces de Keesom et Debye ?
- Que peut-on en conclure sur leur température d'ébullition ?

Exercice 7.7

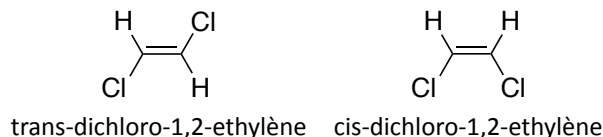
On considère les trois composés : butadiène, acétone et 2-propanol.



- Quelles sont les différentes forces intermoléculaires ?
- Justifier les températures d'ébullition (sous une atmosphère) de ces trois composés.

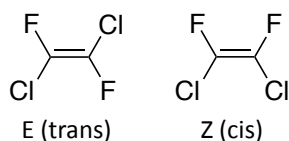
Exercice 7.8

1. Expliquer brièvement la nature des interactions de Keesom, Debye et London.
2. Les deux isomères *cis* et *trans* du dichloro-1,2-éthylène ont pour point d'ébullition 47,7°C et 60,3°C. Attribuer à chacun son point d'ébullition, en justifiant votre réponse.



Exercice 7.9

Les isomères Z et E de la molécule de 1,2-dichloro-1,2-difluoroéthylène sont représentés ci-dessous :



1. Sachant que le dipôle d'une liaison C-Cl est égal à 1,51 D et que le dipôle d'une liaison C-F est égal à 1,85 D, calculer la norme du dipôle total de ces deux isomères.
2. Sachant que la liaison C-Cl a une longueur de 1,74 Å et que la liaison C-F est 1,47 Å, évaluer, en pourcentage, le caractère ionique des deux liaisons.

Exercice 7.10

1. Rappeler brièvement les différentes interactions attractives à l'origine des liaisons de Van der Waals.
2. L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules A et B apolaires situées à une distance R l'une de l'autre est donnée par l'expression suivante :

$$V(R) = -\frac{3}{2} \left(\frac{EI_A \times EI_B}{EI_A + EI_B} \right) \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{R^6}$$

où EI_X est l'énergie d'ionisation de la molécule X et α_X sa polarisabilité.

- (a) Définir la notion de polarisabilité.
- (b) Simplifier l'expression de l'énergie potentielle d'interaction lorsque A=B.
- (c) En utilisant les données ci-dessous, calculer l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules de dichlore, et entre deux molécules de tétrachlorométhane.

Composé	Dichlore	Tétrachlorométhane
$\alpha' = \alpha/(4\pi\epsilon_0)$ (m ³)	4,61.10 ⁻³⁰	10,5.10 ⁻³⁰
EI (kJ.mol ⁻¹)	1108	1107
R (pm)	360	300

3. Le tableau ci-dessous donne les températures de fusion T_f du méthane et de quelques-uns de ses dérivés.

Composé	CH ₄	CF ₄	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ Cl
T_f (°C)	-183	-187	-23	-63	-95	-97

Analyser l'évolution des températures de fusion :

- pour les espèces de formule CX_4 ($X = H, F, Cl$).
- pour les quatre espèces chlorées.

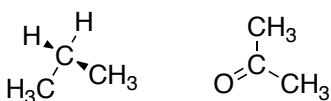
Données : volume de polarisabilité (α') des liaisons C-X :

Liaison	C-H	C-F	C-Cl
$\alpha' = \alpha/(4\pi\epsilon_0)$ (m^3)	$0,67 \cdot 10^{-30}$	$0,62 \cdot 10^{-30}$	$2,56 \cdot 10^{-30}$

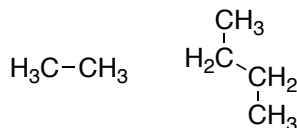
Exercice 7.11

- Indiquer pour chacun des couples ci-dessous le composé possédant la température d'ébullition la plus élevée. Justifiez votre réponse.

- n-propane et acétone

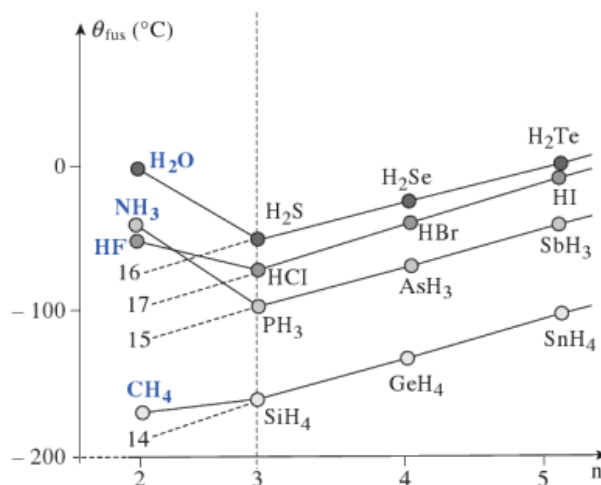


- éthane et n-butane

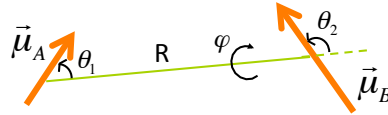


- Les températures de fusion θ_{fus} des corps composés de l'hydrogène avec les éléments des colonnes 14, 15, 16 et 17 du tableau périodique varient selon le graphe ci-dessous. Commentez :

- la position nettement inférieure des composés de la colonne du carbone par rapport à ceux des autres colonnes.
- l'augmentation générale de θ_{fus} de $n = 3$ à $n = 5$ pour toutes les colonnes.
- l'anomalie pour $n = 2$ dans le cas de l'oxygène, l'azote et le fluor.

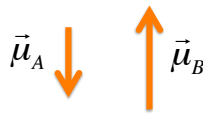


- On donne ci-dessous l'expression de l'énergie potentielle d'interaction (V_{dd}) de deux dipôles permanents fixes μ_A et μ_B distants de R et d'orientation relative définie par les angles θ_1 , θ_2 et φ (voir schéma).



$$V_{dd}(R) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_A \mu_B}{R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi)$$

- (a) Soient deux molécules de dioxyde de soufre de moment dipolaire 1,3 D distantes de R. Etablir la structure de Lewis du dioxyde de soufre. En déduire que cette molécule est effectivement polaire.
- (b) Calculer (en J) l'énergie potentielle d'interaction entre les deux molécules dans le cas d'une orientation coplanaire ($\varphi = 0^\circ$) et antiparallèle des moments dipolaires μ_A et μ_B (schéma ci-dessous) pour une distance $R_1 = 300$ pm et $R_2 = 600$ pm.



- (c) En déduire dans les deux cas l'énergie d'interaction pour 1 mole de molécules. Conclure.

Exercice 7.12

L'énergie totale d'interaction entre deux molécules peut s'exprimer sous la forme d'un potentiel, appelé potentiel de Lennard-Jones :

$$E_{LJ}(R) = 4\epsilon\{(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6\}$$

où R est la distance moyenne entre molécules.

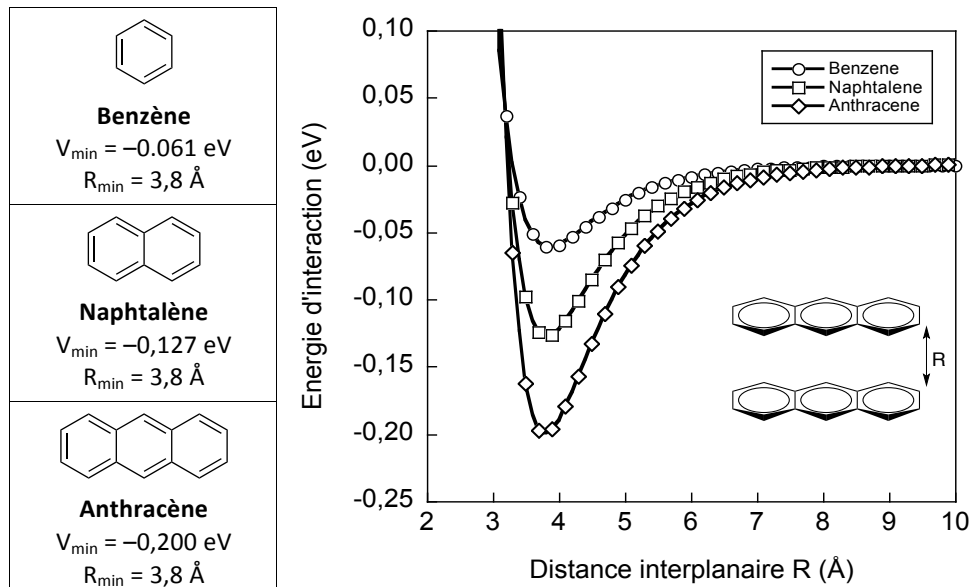
1. Identifier dans l'expression $E_{LJ}(R)$ le terme répulsif et le terme attractif.
2. Exprimer la dérivée de $E_{LJ}(R)$ par rapport à R.
3. Donner l'expression du minimum R_0 de $E_{LJ}(R)$ en fonction de σ .
4. En déduire ce que représente le paramètre ϵ .
5. Le tableau ci-dessous reporte les valeurs de σ et ϵ ainsi que la température d'ébullition des gaz nobles sous une pression de 1 bar. Déterminer le rayon de van der Waals de chacun de ces atomes.

Gaz noble	He	Ne	Ar	Kr	Xe
σ (pm)	256	274	340	356	398
ϵ (10^{-23} J)	14	50	184	260	340
T_{eb} (K)	4	27	87	120	165

6. Rappeler l'origine des interactions attractives existant entre ces atomes.
7. Justifier l'évolution des températures d'ébullition.

Exercice 7.13

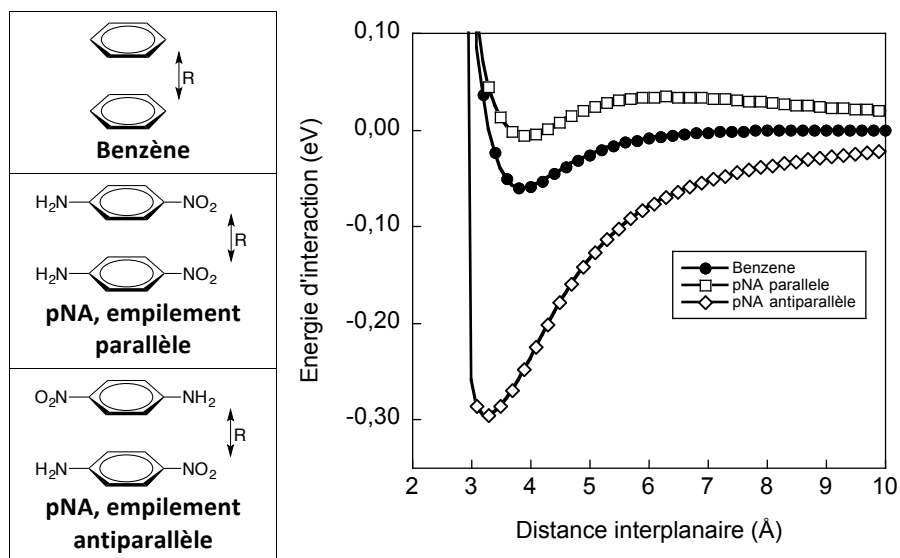
On considère les oligocènes de taille croissante représentés ci-dessous. Le graphe représente la variation de l'énergie d'interaction entre deux molécules identiques en fonction de la distance entre plans moléculaires. Pour chaque molécule, V_{min} et R_{min} sont les valeurs des minima d'énergie et des distances correspondantes.



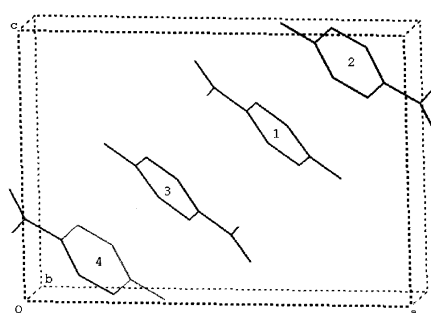
1. Quel type d'interaction est à l'origine de l'existence du puits de potentiel dans les courbes ci-dessus ?
2. Expliquer la variation de la profondeur du puits de potentiel dans la série.
3. L'énergie d'interaction entre deux molécules peut s'exprimer sous la forme d'un potentiel de Lennard-Jones :

$$V(R) = 4\epsilon\left\{(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6\right\}$$

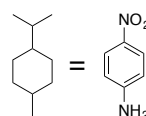
- (a) Etablir l'expression de la dérivée de $V(R)$ en fonction de R .
 - (b) Donner l'expression de la distance R_{min} correspondant au minimum d'énergie en fonction de σ . En déduire la valeur de σ pour chaque molécule.
 - (c) Etablir l'expression de V_{min} en fonction de ϵ . En déduire la valeur de ϵ pour chaque molécule.
4. La molécule de para-nitroaniline (pNA) est constituée d'un cœur benzénique substitué par un groupe amine (NH_2) donneur d'électrons, et un groupe nitro (NO_2) accepteur d'électron. La variation de l'énergie d'interaction entre deux molécules de pNA en fonction de la distance inter-plan est représentée ci-dessous, dans le cas d'empilements parallèles et antiparallèles.



- (a) Expliquer la position relative des profils énergétiques des empilements parallèles et antiparallèles des molécules de pNA.
- (b) Dans le cas d'un empilement parallèle de molécules de pNA, l'énergie d'interaction présente un puits de potentiel dont le minimum d'énergie est de $-0,006$ eV. Proposer une explication pour cette valeur très faible.
- (c) Expliquer la position intermédiaire de la courbe relative à l'interaction entre deux molécules de benzène.
5. Le cristal de para-nitroaniline est constitué d'un empilement tridimensionnel de motifs périodiques, dans lesquels les molécules s'orientent selon le schéma ci-dessous. Commenter la structure cristalline en vous basant sur les données de la question 4.



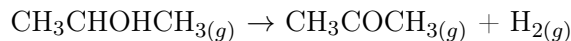
Unit cell of the *para*-nitroaniline crystal. The hydrogen atoms have been omitted for sake of clarity.
 From R. Malagoli and R. W. Munn,
The Journal of Chemical Physics,
2000, 112, 6749.



8 ÉTAT GAZEUX

Exercice 8.1

On synthétise la molécule de propanone à partir de la propan-2-ol en présence d'un catalyseur solide (Pt) :



La synthèse est conduite dans un réacteur de 10 L.

1. Indiquer le type de cette réaction
2. Après avoir fait le vide dans le réacteur, on y introduit 30 g de propan-2-ol et on monte la température à 300°C. En supposant que la réaction n'a pas démarré, calculer la pression dans le réacteur (en atm avec 3 chiffres significatifs).
3. On introduit ensuite le catalyseur solide dans le réacteur pour démarrer la réaction et, au bout d'un temps t , on note que la pression a atteint la valeur de 4 atm et que la température s'est maintenue à 300°C. Calculer les pressions partielles et les fractions molaires des différents gaz en présence à l'instant t (détailler la méthode de calcul utilisée).
4. Calculer le rendement de la réaction.

Données : $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 8.2

On dispose d'un mélange gazeux de trioxyde de soufre SO_3 , de dioxyde de soufre SO_2 et de dioxygène O_2 , provenant de la décomposition thermique de SO_3 dans un ballon de volume V constant, sous une pression initiale P_0 , à la température initiale T_0 pour laquelle on suppose que SO_3 n'est pas dissocié.



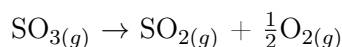
Soit n_0 le nombre de mole initial de SO_3 . A l'équilibre à une température T , les nombres de mole de chaque espèce sont:

$$n_{\text{SO}_3} = n_0 - x; n_{\text{SO}_2} = x; n_{\text{O}_2} = x/2$$

1. Exprimer les pressions partielles et la pression totale en fonction des grandeurs mesurables et de x .
2. Montrer que le taux de dissociation peut s'exprimer en fonction de la pression totale et de la température.

Exercice 8.3

1. Dans une enceinte dont le volume est égal à 10 L, on introduit 3 g de diazote ($M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$), 2,2 g d'Hélium ($M_{He} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$) et 1,9 g de dihydrogène ($M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$).
 - (a) Quelle est la pression totale (en atm) dans l'enceinte à 30°C ?
 - (b) Quelle est la pression partielle de chaque gaz ?
2. Lorsqu'on chauffe le trioxyde de soufre SO_3 , il se dissocie progressivement en dioxyde de soufre SO_2 et dioxygène O_2 .



On place à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$) 7,14 g de SO_3 dans une enceinte fermée dont le volume est 2 L, et on porte la température à une valeur telle que 28% du SO_3 initial est dissocié. Quelle est la masse volumique du mélange gazeux présent dans l'enceinte à cette température ?

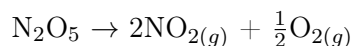
Exercice 8.4

Le xénon est un gaz rare. On le considère comme chimiquement inerte mais il peut néanmoins réagir avec le fluor pour former un composé stable. La première synthèse de fluorure de xénon fut réalisée en 1962. On mélange à la température de 25°C du xénon et du difluor dans une cuve inerte en nickel de volume un litre. La pression partielle de difluor est de 8 atmosphères, celle du xénon de 1,7 atmosphères. En chauffant à 400°C, on provoque une réaction entre le xénon et le difluor. On refroidit ensuite à 25°C. On recueille un solide blanc de fluorure de xénon et du difluor résiduel (tout le xénon a été consommé). La pression finale est de 4,6 atmosphères.

1. Calculer le nombre initial de moles de difluor et de xénon.
2. Calculer le nombre de moles de difluor après réaction. En déduire le nombre de moles de difluor consommées.
3. Sachant que tout le fluor consommé se retrouve dans le composé solide, calculer le nombre de mole d'atomes de fluor dans le fluorure de Xénon.
4. Calculer le rapport des nombres de mole de fluor et de xénon, et en déduire la formule du composé solide.
5. Ecrire l'équation de la réaction.

Exercice 8.5

1. Un échantillon de CO₂ gazeux occupe un volume de 0.45 L sous une pression de 202 kPa à une température de 182°C. Que devient son volume si on porte la pression à 404 kPa sous une température de 91°C ?
2. 3,9 g de benzène (C₆H₆) sont vaporisés dans une enceinte de volume fixe égale à 15 L et contenant 1,5 moles de dioxygène à 50°C.
 - (a) Quelles sont les fractions molaires des constituants ?
 - (b) Quelle est la pression totale du mélange ?
 - (c) Quelles sont les pressions partielles des constituants ?
3. On considère la réaction de décomposition en phase gazeuse de N₂O₅ :



Soient :

- n_0 la quantité initiale de N₂O₅
- n_t la quantité de N₂O₅ à l'instant t
- α le coefficient de dissociation de N₂O₅ défini comme $\alpha = (n_0 - n_t)/n_0$
- p_0 la pression totale initiale
- p_t la pression totale à l'instant t

On suppose que la réaction s'effectue à température et volume constants.

- (a) Ecrire le tableau d'avancement de la réaction.
- (b) Donner la relation liant la pression p_t aux paramètres n_0 , α et p_0 .
- (c) En déduire comment la pression p_t évolue au cours de l'avancement de la réaction.
- (d) Donner la valeur de la pression finale en fonction p_0 lorsque la réaction est totale.

Exercice 8.6

Une bombe aérosol contient 50 mL de gaz (considéré parfait) à une pression de $1,0 \cdot 10^7$ Pa et à une température de 20°C .

1. Calculer la quantité de matière (en mol) de ce gaz.
2. En déduire son volume molaire (en L/mol) dans ces conditions.
3. Calculer le volume (en L) de gaz que cette bombe est susceptible de dégager dans l'air à 20°C et à la pression atmosphérique ($1,013 \cdot 10^5$ Pa).

Exercice 8.7

Une bouteille en verre, de contenance égale à 1,50 L, contient de l'air à $T=20^\circ\text{C}$ et à la pression atmosphérique $P=1,013 \cdot 10^5$ Pa. L'air est composé d'environ 80% de diazote et 20% dioxygène en volume. On considère que c'est un gaz parfait.

1. Calculer les quantités de matière de diazote et de dioxygène contenues dans la bouteille.
2. On chauffe à $T' = 100^\circ\text{C}$ l'air contenu dans la bouteille fermée. Quelle grandeur physique se trouve modifiée ? Calculer sa nouvelle valeur.
3. On renouvelle l'expérience, cette fois avec la bouteille ouverte. Calculer les quantités de matière de diazote et de dioxygène dans la bouteille.
4. En déduire le volume molaire (L/mol) des gaz à 100°C et à la pression atmosphérique.

Exercice 8.8

Un ballon B_1 , de volume $V_1 = 3$ L, contient du dioxyde de carbone sous la pression $P_1 = 4$ atm. Un ballon B_2 , de volume $V_2 = 1$ L, contient du dioxygène sous la pression $P_2 = 6$ atm. La température des deux enceintes est maintenue à 0°C . On relie B_1 et B_2 par un tube très fin afin de provoquer le mélange des deux gaz, supposé homogène.

1. Ecrire l'équation d'état des gaz parfaits et expliquer brièvement les limites de ce modèle.
2. L'équilibre étant établi, calculer les pressions partielles de dioxyde de carbone (P_{CO_2}) et de dioxygène (P_{O_2}) dans le mélange.
3. En déduire la pression totale P du mélange.
4. Calculer (en g/L) la masse volumique (ρ) du mélange.
5. On porte la température de l'ensemble de 0°C à 15°C . La dilatation des ballons étant négligeable, que deviennent la pression totale et la masse volumique du mélange ?

Données : $M(\text{CO}_2) = 44$ g/mol et $M(\text{O}_2) = 32$ g/mol.

9 ETAT CRISTALLIN

Exercice 9.1

- Définir et représenter les 3 modes de réseau du système cubique
- Dans les trois cas, en assimilant les atomes à des sphères incompressibles, déterminer :
 - le nombre d'atomes par maille (Z)
 - la relation liant le paramètre de maille (a) au rayon de l'atome (R)
 - la compacité.

Exercice 9.2

Calculer en g.cm^{-3} la masse volumique des 2 variétés allotropiques du fer, sachant que le fer α a une maille cubique centrée de paramètre $a(\alpha)=0,287 \text{ nm}$ et que le fer γ cristallise dans le système cubique à faces centrées avec une maille $a(\gamma)= 0,365 \text{ nm}$.

Exercice 9.3

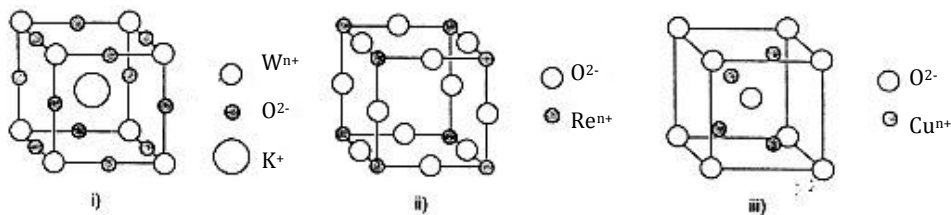
Le rayon atomique du cuivre est $0,128 \text{ nm}$. Sachant que le cuivre à l'état solide cristallise dans le réseau cubique faces centrées, déterminer :

- le paramètre de maille (a)
- la masse volumique du cuivre à température ambiante

Exercice 9.4

Les mailles de 3 oxydes sont représentées schématiquement en i), ii) et iii). Déterminer pour chacun d'entre eux :

- leur formule chimique
- le nombre de motifs par maille (Z)
- le degré d'oxydation des cations (W^{n+} , Re^{n+} et Cu^{n+})



Exercice 9.5

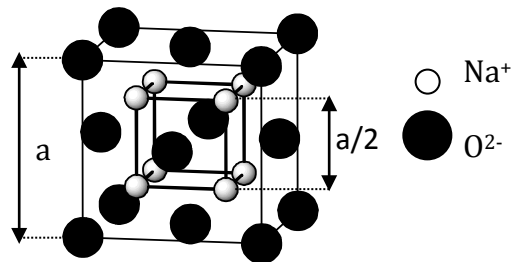
Le chlorure de césium $CsCl$ cristallise dans le réseau cubique simple. Les ions Cl^- occupent les sommets de la maille cubique alors qu'un ion Cs^+ en occupe le centre. Calculer la plus courte distance entre les centres de l'ion Cs^+ et de l'ion Cl^- dans le cristal sachant que la masse volumique de $CsCl$ est de $3,97 \text{ g.cm}^{-3}$.

Exercice 9.6

Le rayon de l'ion Na^+ est de 0,098 nm. Sachant que les masses volumiques de NaCl et CsCl sont respectivement 2,163 et 3,99 g.cm^{-3} , calculer le rayon ionique de Cs^+ (on admettra que pour les deux halogénures NaCl et CsCl , les contacts de tangence ont lieu entre un anion et un cation. De plus, on supposera que le rayon de Cl^- est indépendant du type de structure dans lequel il se trouve).

Exercice 9.7

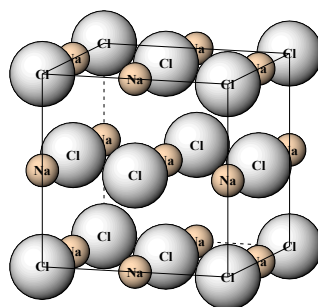
La maille cristalline de l'oxyde de sodium est représentée sur la figure ci-dessous ; les ions O_2^- constituent un réseau cubique à faces centrées dont l'arête est l'arête de la maille tandis que les ions Na^+ forment un réseau cubique simple dont l'arête est la moitié de l'arête de la maille.



1. Combien la maille contient-elle d'ions O_2^- et d'ions Na^+ ? Combien contient-elle d'entités formulaires Na_2O ?
2. La masse volumique de l'oxyde de sodium est de 2,27 g.cm^{-3} . Calculer la longueur a de l'arête de la maille.

Exercice 9.8

La maille cristalline d'un oxyde du métal M' est représentée sur la figure ci-contre (la structure est de type NaCl) : les anions constituent un réseau cubique à faces centrées. Les cations sont situés au milieu des arêtes et au centre de la maille. Cations et anions sont en contact. Chacun de ces ions est assimilé à une sphère de rayon R_c (cation) et R_a (anion).



1. Déterminer le nombre de groupements formulaires (motifs) dans la maille. En déduire la formule du composé $\text{M}'_x\text{O}_y$.
2. La masse volumique du composé est 5,051 g.cm^{-3} . Calculer la longueur a de l'arête de la maille.
3. Sachant que $R_c = 0,1173$ nm, calculer R_a .
4. Déterminer, par le calcul, si les anions sont en contact.

$$M_{\text{M}'} = 87,6 \text{ g.cm}^{-3} (Z = 38) ; M_{\text{O}} = 16 \text{ g.cm}^{-3} (Z = 8)$$

Exercice 9.9

1. Le cuivre donne lieu à un réseau cubique à faces centrées.
 - (a) Quelle est la multiplicité de la maille cristalline ?
 - (b) La masse volumique du cuivre vaut $8,930 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C . Calculer le rayon cristallo-graphique d'un atome de cuivre.
2. Le potassium cristallise en formant un réseau cubique centré. La longueur des arêtes d'une maille élémentaire est égale à $533,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}$. Sachant que la masse volumique du potassium vaut $0,856 \text{ g.cm}^{-3}$, calculer le nombre d'Avogadro.

Masse molaire de Cu : $63,5 \text{ g/mol}$; Masse molaire de K : $39,1 \text{ g/mol}$

Exercice 9.10

1. Sachant que le fer α cristallise dans le système cubique centré avec une masse volumique de $7,6 \text{ g.cm}^{-3}$, et que le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées avec une masse volumique de $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$, répondre aux questions suivantes pour les deux cristaux :
 - (a) Donner le nombre d'atomes par maille.
 - (b) Calculer le paramètre de maille en nm.
 - (c) Indiquer suivant quelle direction de la maille élémentaire les sphères atomiques sont tangentes, et calculer la valeur du rayon atomique du fer et du cuivre.
 - (d) Calculer et comparer les compacités du fer α et du cuivre.
2. La masse volumique de l'aluminium est de $2,7 \text{ g.ml}^{-1}$, et son rayon atomique est de $0,143 \text{ nm}$. Sa structure cristalline est-elle de type cubique centré ou cubique à faces centrées ?

$M_{Fe} = 55,85 \text{ g/mol}$, $M_{Cu} = 63,55 \text{ g/mol}$, $M_{Al} = 26,98 \text{ g/mol}$.
 $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 9.11

1. L'or métallique ($M_{Au} = 197,0 \text{ g/mol}$) cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (cfc). Les atomes d'or sont assimilés à des sphères rigides de rayon $R_{Au} = 144,2 \text{ pm}$.
2. Représenter sur un schéma clair la maille élémentaire de l'or.
3. Etablir la relation entre le rayon R et le paramètre a de la maille cfc.
4. Calculer a.
5. L'or blanc des joailliers est un alliage d'or et de nickel. Le nickel ($M_{Ni} = 58,3 \text{ g/mol}$) a un rayon métallique $R_{Ni} = 124,6 \text{ pm}$. Un alliage or/nickel cristallise selon un réseau cfc, dans lequel les atomes d'or occupent les sommets du cube et les atomes de nickel le centre des faces. La masse volumique de cet alliage est $17,63 \text{ g.cm}^{-3}$.
Déterminer le nouveau paramètre a' de cette maille.