

Composition de l'atome

Exercice 1 : Configuration électronique

- Choisissez un numéro atomique Z au hasard de 1 à 100.
- Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome dont Z est le numéro atomique.
- Préciser quels sont les électrons de cœur, ainsi que les électrons de la couche de valence.
- Préciser le remplissage de la dernière sous-couche (en précisant les nbs quantiques orbitaux ml et de spin ms)

Exemple :

- Donner la configuration électronique du phosphore ¹⁵P, avec toutes les précisions demandées ci-dessus.
- Quel élément de la famille du P appartient à la deuxième période de la classification ? le ¹⁵P : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³

Exercice 2 : Composition de l'atome

- Donner le nombre de protons, de neutrons et d'électrons de l'ion Cr³⁺, de numéro atomique Z = 24 et de masse molaire M = 52g.mol⁻¹.
- Compléter la notation des espèces suivantes et déterminer leur composition : ¹¹B, ³²S²⁻, ²⁷Al³⁺, ²⁸Si, ²⁹Si⁴⁺, ²²Ne, ³⁷Cl... Préciser leur structure électronique fondamentale.

Exercice 3 : Exceptions à la règle

1. Cuivre (Cu) / Or (Au) / Argent (Ag) :
 - 1.a) Donner la configuration électronique fondamentale du cuivre (Z=29) prévue par la règle de Klechkowski.
 - 1.b) Le cuivre ne respecte la règle. Expliquer pourquoi et donner la configuration la plus stable.
 - 1.c) Faire de même pour l'argent (Ag, Z=47) et l'or (Au, Z=79), qui suivent la même exception.
 - 1.d) On a une situation similaire dans les cas où une demi couche d (5 spins parallèles) peut se remplir au détriment d'une sous-couche s d'énergie inférieure. Donner la configuration du Chrome (Cr, Z=24) et du Molybdène (Mo, Z=42).
2. Cations monoatomique (Fe³⁺) / (Co²⁺ ou Co⁴⁺) / :

La majorité des cations monoatomiques qui ont une couche d non remplie (à partir de la 4^{ème} période) vide la couche s d'énergie inférieure avant de vider cette couche d, surtout lorsque l'on peut arriver à des configurations présentant une stabilité particulière comme des sous-couche remplies ou à moitié remplies. Mais il y a beaucoup d'exceptions, et il nous faut toujours des informations supplémentaires pour résoudre les problèmes.

- 2.a) Le Fer forme un ion Fe³⁺. Donner sa configuration électronique fondamentale.
- 2.b) Le Cobalt forme couramment 2 ions, le Co²⁺ et le Co⁴⁺. Proposer la configuration électronique qui vous semble la plus stable.

Exercice 4 : Isotopes de l'Uranium

Les centrales nucléaires utilisent de l'uranium comme combustible. L'uranium (de numéro atomique Z = 92) existe sous forme de deux isotopes, l'isotope ²³⁵U et le ²³⁸U. Seul ²³⁵U est fissile, c'est-à-dire qu'il peut se casser en deux noyaux plus petits sous l'action d'un neutron, en dégageant de la chaleur, source d'énergie des centrales nucléaires. Or l'uranium naturel est formé à 99,3% d'uranium 238. Il est nécessaire de l'enrichir pour atteindre un pourcentage de 3% en uranium 235 afin de l'utiliser comme combustible dans les centrales nucléaires.

1. Qu'appelle-t-on des isotopes ?
2. Donner la composition des atomes d'²³⁵U et d'²³⁸U.
3. Peut-on enrichir l'uranium en utilisant des réactions chimiques ?
4. Déterminer la masse molaire de l'uranium naturel et celle de l'uranium enrichi à 3%.
5. Donner la configuration électronique fondamentale des deux isotopes de l'uranium, et préciser ses couches de cœur et de valence.

Exercice 5 : L'élément oxygène

L'oxygène est le huitième élément du tableau périodique. Il représente près de la moitié de la masse des éléments sur Terre. Son nombre de masse le plus courant est A = 16.

1. Quel est le numéro atomique de l'oxygène ?
2. Donner la composition du noyau d'un atome d'hydrogène.
3. Donner la structure électronique de l'oxygène.
4. Combien d'électrons l'oxygène doit-il gagner pour vérifier la règle de l'octet ?
5. Les deux molécules les plus courantes contenant de l'oxygène sont le dioxygène O₂ et l'eau H₂O. Représenter une formule de Lewis de chacune de ces molécules et vérifier dans chaque cas que l'oxygène est stable.

Exercice 6 : Famille des halogènes

Chaque colonne du tableau périodique est aussi appelée famille. Les éléments d'une même famille ont les mêmes propriétés chimiques. La 17^{ème} ou avant-dernière colonne du tableau périodique représente la famille des halogènes. De haut en bas, on trouve successivement dans cette colonne le Fluor (F), le Chlore (Cl), et le Brome (Br).

1. Donner le numéro atomique et la structure électronique de chacun de ces éléments.
2. Que constate-t-on pour la couche la plus externe.
3. Grâce à la structure de la couche externe, déterminer la formule du corps simple (corps constitué uniquement du même élément) le plus stable pour chaque halogène.
4. Quel ion de chaque halogène peut se former le plus facilement ?
5. Les éléments d'une même famille ont des réactivités similaires. Par exemple, les ions des halogènes forment tous un précipité avec le cation Ag⁺. Ecrire pour chaque ion issu d'un halogène la réaction de précipitation.

Exercice 7 : Élément et isotope

Dans la classification périodique à dix-huit colonnes, chaque élément peut être repéré par son abscisse (numéro de colonne) et son ordonnée (numéro de période). On considère un élément Y, à identifier, dont les coordonnées sont (1,4).

- Déterminer, grâce à la classification, son nom, son symbole et son numéro atomique.
- A quelle famille appartient-il ?
- Etablir sa structure électronique (directement à partir de sa place dans la classification).
- Quels sont les ions qu'il peut donner ? Pourquoi ?
- Y possède trois isotopes naturels, notés ^{39}Y , ^{40}Y et ^{41}Y . Rappeler le nom et la signification du nombre figurant dans la notation. Préciser la composition du noyau.
- Rappeler la définition des isotopes. Ceux-ci ont-ils même réactivité chimique ? Et mêmes propriétés nucléaires ?

Evolution des propriétés dans la table

Exercice 8 : Evolution de l'électronégativité

En utilisant la classification périodique, ranger par ordre d'électronégativité croissante les atomes suivants :

- Bore B / Chlore Cl / Fluor F / Carbone C
- Soufre S / Oxygène O / Etain Sn / Silicium Si

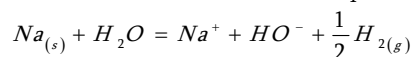
Exercice 9 : Evolution de l'énergie d'ionisation

Lorsque l'on passe de Be (Z=4) à B (Z=5), ou de N (Z=7) à O (Z=8), l'énergie d'ionisation diminue légèrement.

- Donner la définition de l'énergie de première ionisation et l'équation de la réaction associée.
- Comment évolue-t-elle de façon générale de gauche à droite sur une même période. Interpréter qualitativement cette évolution générale.
- Essayer d'expliquer ce qui se passe lors des passages de Be à B et de N à O.

Exercice 10 : Formation d'oxydes basiques

- Citer trois représentants de la famille des alcalins
- Le sodium métallique Na(s) (s pour solide) réagit sur l'eau pour former l'ion Na^+ selon la réaction d'équation :



Ecrire l'équation de la réaction du lithium métallique sur l'eau

- Ecrire l'équation de réaction du magnésium métallique $\text{Mg}_{(s)}$ sur l'eau, en sachant que le magnésium est l'élément suivant le sodium dans la classification périodique. Comment s'appelle la famille à laquelle appartient le magnésium ?

Exercice 11 : Comparaison de propriétés

La comparaison de certaines grandeurs physiques du silicium Si et d'un autre élément de sa colonne dans la classification périodique se traduit par :

	Rayon (nm)	Electronégativité
Silicium	0,12	1,9
Autre élément	0,08	2,6

- Définir chacune de ces grandeurs physiques
- Attribuer ces valeurs à un des éléments de la colonne du Si

Exercice 12 : L'éka-aluminium

Lors de la construction de la classification périodique par Mendeleïev en 1869, celui-ci a été amené à laisser des cases vides dans son tableau périodique. La 1^{ère} de ces cases vides se situe juste en dessous de l'aluminium et l'élément à découvrir est baptisé éka-aluminium par Mendeleïev, qui prédit les propriétés de l'élément (formation de l'oxyde, point de fusion bas, découverte par une méthode spectroscopique, densité du solide proche de $6,0 \text{ g.cm}^{-3}$).

- L'oxyde d'aluminium, ou alumine, a pour formule Al_2O_3 . Donner la formule de l'oxyde d'éka-aluminium.
- L'aluminium appartient à la 13^e colonne de la classification périodique et forme des ions Al^{3+} . Indiquer l'ion avec l'éka-aluminium.
- L'éka-aluminium, découvert par Lecoq et Bois-baudran en 1875, est le premier des éléments dont l'existence et les propriétés ont été prédites par Mendeleïev et a permis de prouver l'intérêt de sa classification périodique. Il est appelé aujourd'hui Gallium et est utilisé en électronique en remplacement d'un autre élément de propriétés similaires. Sachant que cet autre élément est plus léger que l'aluminium et à l'aide de la classification périodique, indiquer le nom de cet élément.
- Un isotope radioactif du Gallium, ^{67}Ga , est également utilisé en imagerie médicale sous sa forme ionique en raison de son comportement proche d'un ion du fer. Donner la définition de l'isotopie. Calculer la proportion de chacun des deux isotopes stables (non radioactifs) du Gallium, ^{69}Ga et ^{71}Ga sachant que la masse molaire du gallium est égale à $69,7 \text{ g.mol}^{-1}$. L'ion Ga^{3+} s'accumule, comme l'ion fer Fe^{3+} , dans les zones d'inflammation ou de division cellulaire rapide et permet l'étude de ces zones.

Spectroscopie atomique

Exercice 13 : Etude de l'hydrogène atomique

- On a relevé les quatre longueurs d'onde les plus élevées des séries de Balmer pour l'hydrogène ^1H et son isotope naturel, le deutérium D (^2H). Rappeler la formule de Rydberg-Ritz permettant le calcul des longueurs d'onde des spectres atomiques.

λ_{H} (nm)	656,11	486,01	433,94	410,07
λ_{D} (nm)	655,93	485,88	433,82	409,96

- La série de Balmer correspond à la désexcitation de l'atome vers un niveau E_n déterminé avec $n = 2$. Réécrire dans ce cas la formule de Rydberg. Déterminer à cinq chiffres significatifs les constantes de Rydberg R_{H} et R_{D} relatives aux atomes d'hydrogène et de deutérium.

Exercice 14 : Spectre d'émission de l'Helium

L'ion Hélium He^+ présente un spectre d'émission discontinu constitué de raies fines correspondant à la transition entre deux différents niveaux d'énergie $E_{(n=j)}$ et $E_{(n=i)}$ avec $j > i$. Pour les ions de ce type, l'énergie d'un électron de nombre quantique principal n est donné par la relation $E_n = \frac{-E}{n^2}$.

1. Combien d'électrons l'ion He^+ possède-t-il ? On appelle ces ions des ions hydrogénoïdes. Justifier pourquoi.
2. Sachant que la désexcitation du niveau E_2 au niveau E_1 s'accompagne pour l'ion He^+ de l'émission d'une radiation de longueur d'onde $\lambda = 30,378nm$, donner la valeur de E , en J, en $kJ.mol^{-1}$, et en eV.
3. Comparer cette valeur à celle correspondant à l'atome d'hydrogène : $13,6eV$.

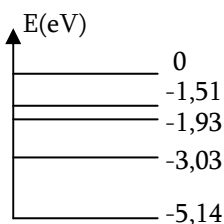
Données : Constante de Planck $h = 6.64 \times 10^{-34} J.s$, célérité de la lumière dans le vide $c = 3.10^8 m.s^{-1}$, charge élémentaire $e = 1,6.10^{-19} C$, nombre d'Avogadro $N_A = 6.02 \times 10^{23} mol^{-1}$.

Exercice 15 : Lampe à vapeur de Sodium

On analyse au moyen d'un spectroscope la lumière émise par une lampe à vapeur de sodium. Le spectre observé est constitué de raies fines correspondant à des longueurs d'onde bien déterminées.

1. Interpréter le caractère discontinu du spectre.
2. La raie la plus intense a pour longueur d'onde $\lambda = 589nm$. Indiquer la couleur de la lumière de la lampe au sodium. Calculer l'énergie correspondant à cette transition en eV. On donne $h = 6.64 \times 10^{-34} J.s$, $c = 3.10^8 m.s^{-1}$ et $e = 1,6.10^{-19} C$.

3. A partir du diagramme d'énergie du sodium ci-dessous, déterminer entre quels niveaux d'énergie s'effectue la transition électronique responsable de l'émission de cette raie.



Les lampes au sodium sont utilisées entre autres sur les autoroutes, car elles sont économiques, et près des observatoires, car leur lumière est facile à filtrer.

4. Calculer la longueur d'onde $\lambda_{2 \rightarrow 1}$ des transitions entre le 2^e niveau excité et le niveau fondamental et $\lambda_{2 \rightarrow 1}$ celle entre le 2^e et le 1^{er} niveau excité. Ces transitions appartiennent-elles au domaine du visible ?
5. Pourquoi est-il inutile de s'intéresser aux transitions à partir des niveaux les plus excités ?
6. Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome de sodium ($Z=11$) et attribuer à chaque case quantique la valeur de l'énergie de l'électron qui l'occupe.

Composition de la molécule

Exercice 16 : Cristal ionique

Plutôt que de partager des électrons en formant des liaisons covalentes, certains atomes vont perdre ou gagner un électron pour former un ion. Donnons deux exemples :

1. Le sel de cuisine, ou chlorure de sodium $NaCl$

Il s'agit de la réunion de deux ions, un cation Na^+ et un anion Cl^- . Le numéro atomique du sodium est $Z = 11$ et celui du Chlore est $Z = 17$.

 - 1.a. Donner la structure électronique de l'ion Na^+ .
 - 1.b. Donner la structure électronique de l'ion Cl^- .
 - 1.c. Justifier la stabilité de ces structures ioniques.
2. Fluorure de Calcium
 - 2.a. Le calcium Ca, a pour numéro atomique $Z = 20$. Donner sa structure électronique et en déduire quel est l'ion stable issu du calcium.
 - 2.b. De même, le fluor F a pour numéro atomique $Z = 9$. Donner sa structure électronique et en déduire quel est l'ion stable issu du fluor.
 - 2.c. En déduire la formule du fluorure de calcium, solide ionique formé d'ions fluorure et d'ions calcium.

Exercice 17 : Géométrie de quelques molécules

Après avoir représenté la formule de Lewis d'une molécule, il est possible d'avoir une idée de sa géométrie grâce à la répulsion des doublets (théorie de Gillespie).

1. Représenter la structure de Lewis des molécules suivantes : H_2O , CO_2 . Ces molécules sont-elles linéaires ou coudées ?
 2. Représenter la structure de Lewis des molécules suivantes : NH_3 , $AlCl_3$, BH_3 . Quelles sont les molécules planes ?
- Données : $Z(N) = 7$, $Z(Al) = 13$, $Z(B) = 5$, $Z(Cl) = 17$.

Exercice 18 : Eau de Javel

L'eau de Javel est une solution basique contenant l'ion hypochlorite ClO^- , base conjuguée de l'acide hypochloreux $HClO$.

1. Donner le nombre de doublets liants et non liants pour la molécule $HClO$ et pour l'ion ClO^- . En déduire la formule de Lewis de ces deux composés et indiquer les charges formelles portées par les atomes de ces composés.
2. Quelle est la géométrie de la molécule $HClO$? Donner le nom d'une autre molécule ayant cette géométrie.
3. L'eau de Javel ne doit pas être associée à d'autres produits d'entretien (détartrants par exemple) sous peine de produire un gaz toxique, le dichlore. Donner la structure de Lewis de ce gaz.

Exercice 19 : Structure et géométrie de la valine

La valine est un acide aminé entrant dans la composition de protéines, de formule $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$. La molécule est formée d'une chaîne carbonée de trois carbones, un groupement NH_2 est fixé sur le carbone central.

1. L'azote (N) a pour numéro atomique $Z = 7$ et l'oxygène (O), $Z = 8$. Donner la structure électronique de l'azote et de l'oxygène.
2. Représenter la formule de Lewis de la valine.
3. Quelle est la géométrie autour de chacun des atomes de carbone ?

Exercice 20 : Synthèse de l'urée / Cyanure

La synthèse de l'urée, de formule $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, réalisée en 1928 par F. Wöhler, marque le début de la chimie organique et met fin à la théorie selon laquelle les composés organiques possèdent une force vitale les différenciant des composés inorganiques. Cette synthèse fait suite à celle de l'acide cyanique HO-CN .

1. Compter le nombre de doublets présents dans l'urée et dans l'acide cyanique
2. En déduire la formule de Lewis de ces deux composés.
3. Déterminer les géométries de l'atome de carbone dans l'urée et dans l'acide cyanique.

L'ion cyanure a pour formule CN^- . L'acidification d'une solution d'ions cyanure conduit à l'acide cyanhydrique HCN , composé volatil, mortel par inhalation.

4. Donner la structure de Lewis de l'ion cyanure et de l'acide cyanhydrique.
5. Donner la géométrie autour de l'atome de carbone de l'acide cyanhydrique.

Exercice 21 : Composés azotés

Les végétaux ont besoin d'azote pour grandir, mais l'azote atmosphérique se rencontre sous forme de diazote et n'est pas directement assimilable par la majorité de ces végétaux. On leur apporte donc de l'azote principalement sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4^+ , NO_3^-).

1. Donner la structure de Lewis du diazote, de l'ion ammonium, et de sa forme basique, l'ammoniac NH_3 . Bien indiquer les charges formelles.
2. Donner une structure de Lewis de l'ion nitrate en indiquant les charges formelles.
3. Donner la géométrie autour de l'azote dans l'ion ammonium, dans l'ion nitrate et dans l'ammoniac.

Exercice 22 : Oxoanions manganate et permanganate

1. Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome d'oxygène (O, $Z=8$) et de l'atome de manganèse (Mn, $Z=25$). Quels sont les ions les plus stables a priori du Mn ?

2. Donner une structure de Lewis des ions manganate MnO_4^{2-} et permanganate MnO_4^- et la géométrie de l'ion permanganate (on rappelle que l'atome de manganèse peut être hypervalent et former plus de 4 liaisons avec les atomes qui lui sont liés).

Exercice 23 : Fabrication du ciment Portland (CCP)

Le ciment (le plus utilisé) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700K, d'un mélange de calcaire (CaCO_3) et d'argile (constitué de sable (silice) SiO_2 et d'alumine Al_2O_3). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 . La réaction entre CaCO_3 et l'argile libère également du dioxyde de carbone.

1. Le carbonate de calcium utilisé dans la synthèse des ciments est un composé ionique constitué du cation calcium Ca^{2+} et de l'anion carbonate CO_3^{2-} .
 - 1.a) Ecrire la configuration électronique du calcium ($Z=20$). Dans la classification périodique, l'élément Strontium Sr est situé dans la même colonne et juste en dessous du calcium Ca. En déduire la configuration électronique de l'atome de Strontium et son numéro atomique.
 - 1.b) Calculer le nombre de doublets à répartir dans l'anion carbonate CO_3^{2-} et en déduire une de ses représentations de Lewis.
2. Donner la structure de Lewis du dioxyde de Carbone CO_2 créée lors de la synthèse du ciment Portland. Quelle est la géométrie autour du carbone dans cette molécule ?
3. Une autre voie de synthèse du ciment utilise un mélange de gypse (sulfate de calcium CaSO_4) et de sable (silice SiO_2). Donner la structure de Lewis de l'anion sulfate SO_4^{2-} .
4. Etude de la silice SiO_2 (le sable)
 - 4.a) Quel est le nombre d'électrons de valence de l'atome de silicium ($Z = 14$) ? Donner une autre élément qui possède le même nombre d'électrons de valence.
 - 4.b) Dans la silice, chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène, chaque oxygène étant lié à deux atomes de silicium, d'où la formule statistique SiO_2 . Indiquer la multiplicité de la liaison silicium-oxygène et déterminer la géométrie autour de chaque atome de silicium.

Exercice 24 : Production des NO_x (CCP)

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

- Le monoxyde d'azote NO est formé par réaction entre le diazote de l'air et le dioxygène de l'air
 - Ecrire l'équation de cette réaction
 - Donner les formules de Lewis des trois molécules gazeuses impliquées N₂, O₂ et NO. Le monoxyde d'azote possède plusieurs formules de Lewis, lesquelles, et laquelle est la plus probable ?
- Au refroidissement, le monoxyde d'azote s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote NO₂. Ce dernier peut former de l'acide nitrique HNO₃, à l'origine des certaines pluies acides sur Terre.
 - Donner une structure de Lewis de l'acide nitrique
 - Décrire la molécule de NO₂ en utilisant le modèle de Lewis. On écrira des schémas dans lesquels l'électron célibataire est porté soit par un oxygène, soit par l'azote.

Exercice 25 : Epuration biologique des eaux (CCP)

En milieu anaérobie (absence d'oxygène), de nombreuses bactéries ont la capacité d'utiliser les ions nitrates du milieu comme oxydants de la matière organique présente. Ces ions sont alors réduits en ions nitrite puis en diazote, ce qui permet la dénitrification de l'effluent.

- Ecrire la structure électronique des quatre atomes suivants : ¹H, ⁶C, ⁷N et ⁸O.
- Ecrire une formule de Lewis
 - de la molécule d'eau H₂O
 - de la molécule de dioxyde de carbone CO₂
 - de l'ion nitrite NO₂⁻
 - de l'ion nitrate NO₃⁻
- Trouver la géométrie de chacune de ces molécules, et les représenter

Exercice 26 : Comparaison azote-phosphore

- Préciser la structure électronique de l'azote (N, Z=7)
 - Ecrire les structure de Lewis de l'ammoniac NH₃, de l'hydroxylamine NH₂OH, du chlorure de nitrosyle ClNO et de l'acide nitrique HNO₃. Dans tous ces édifices, l'azote est l'atome central. Vérifier la présence de charges formelles.
 - Prévoir la géométrie de toutes ces molécules.
 - Le phosphore appartient à la même colonne que l'azote et peut conduire à l'ion PF₆⁻. Décrire sa structure et sa géométrie
 - L'analogie peut-il exister avec l'azote ? Pourquoi ?
- Données : O : Z=8, N : Z=7, P : Z=15, Cl : Z=17.

Cristallographie

Exercice 27 : Cristal métallique – CFC

- Structure Cristalline du Cuivre : Cubique Faces Centrées.
- Représenter une maille. Quelle est sa multiplicité ?
 - Quelles sont les sphères en contact ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon des sphères R.
 - Quelle est la compacité de cette structure ?
 - En sachant que sa densité est 8,78 et que sa masse molaire est 63,54 g.mol⁻¹, calculer a et R. Commenter la valeur de R.

Exercice 28 : Cristal métallique – Cubique Simple

- Structure Cristalline du Polonium : Cubique Simple.
- Représenter une maille. Quelle est sa multiplicité ?
 - Quelles sont les sphères en contact ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon des sphères R.
 - Quelle est la compacité de cette structure ?
 - En sachant que sa densité est 9,19 et que sa masse molaire est 210 g.mol⁻¹, calculer a et R. Commenter la valeur de R.

Exercice 29 : Cristal métallique – Cubique Centré

- Structure Cristalline du Titane pour T>1155K : Cubique Centré.
- Représenter une maille. Quelle est sa multiplicité ?
 - Quelles sont les sphères en contact ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon des sphères R.
 - Quelle est la compacité de cette structure ?
 - En sachant que la densité du Titane est 4,5, et que M(Ti) = 47,8g.mol⁻¹, calculer la masse volumique du Ti.
 - Préciser les valeurs de a et R. Commenter la valeur de R.
 - Pourquoi précise-t-on 1155K ? Que se passe-t-il à votre avis en dessous ?

Exercice 30 : Cristal métallique – Iridium

- L'iridium a une structure cubique face centrées. Sa masse volumique est de 22,4 g.cm⁻³, sa masse molaire est de 192,2g.mol⁻¹.
- Calculer le rayon de l'atome d'iridium assimilé à une sphère dure indéformable.

Exercice 31 : Cristal métallique – Fer α

- Le fer α cristallise dans une structure cubique centrée. Sa densité est de 7,93, et sa masse molaire est de 55,8g.mol⁻¹.
- Calculer le rayon de l'atome de fer assimilé à une sphère dure indéformable.

Exercice 32 : Cristal ionique – NaCl

- La maille de Chlorure de Sodium NaCl est constituée de deux mailles CFC (une pour le Na, l'autre de Cl) imbriquée. La densité est de 2,16. Que vaut l'arête du cube ?
- On donne M(Na)=23g.mol⁻¹ et M(Cl)=35,5g.mol⁻¹.

Exercice 33 : Cristal ionique – La perovskite

La maille de la perovskite de formule $\text{Ca}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ est cubique. Tous les sommets du cube sont occupés par des ions calcium, le centre du cube par un cation Titane et tous les milieux des arêtes par des anions d'oxygène

1. Quelle est la formule de la perovskite ?
2. Quel est le degré d'oxydation de tous les ions ?
3. Aurait-on la même formule avec O^{2-} au centre des faces ?

Exercice 34 : L'alliage Or-Cuivre Au-Cu :

L'alliage Cu_xAu_y est décrit par la maille suivante : les atomes de cuivre se situent aux sommets d'un parallélépipède rectangle et au centre de deux des faces opposées et les atomes d'Or sont au centre des autres faces.

1. Quelle est la formule de cet alliage ?
2. Exprimer la fraction massique de l'or en carat. On précise que 1 carat = $1/24^{\text{e}}$ de la masse totale, $M(\text{Cu}) = 63,6\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Au}) = 197\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
3. Quelle est la masse volumique et la densité de cet alliage sachant que les arêtes de la maille valent $a = b = 360\text{pm}$ et $c = 390\text{pm}$.

Exercice 35 : Le Borure de Zirconium :

Dans le borure de Zirconium, les atomes sont organisés suivant une alternance de plans compacts d'atomes de Zirconium où la figure de base est un triangle équilatéral (fig1) et de plans d'atomes de Bore où les atomes en contact avec trois autres atomes forment des hexagones réguliers (fig2). Les atomes sont assimilés à des sphères dures indéformables. Les rayons des atomes de Zirconium et de bore que l'on notera R_{Zr} et R_{B} permettent l'empilement représenté figure 3 où chaque atome de bore se trouve au contact de trois atomes de Zirconium du plan inférieur et trois atomes de Zr du plan supérieur, et tangent à trois atomes de Bore de son plan.

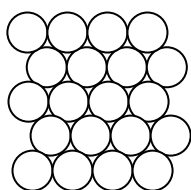


Fig 1

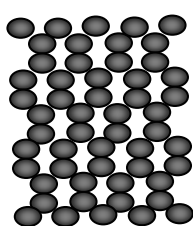


Fig 2

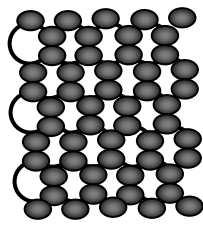


Fig 3

On donne $M(\text{Zr}) = 91,2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{B}) = 10,8\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Représenter la maille de borure de Zr (base = losange de côté a , hauteur = c) ?
2. Déterminer la formule du Borure de Zirconium.
3. Quelle relation existe-t-il entre R_{Zr} et R_{B} ? En déduire une relation entre a et c .
4. La masse volumique de ce solide vaut $\rho = 5,6\cdot 10^3\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculer la valeur de a .
5. Déterminer la compacité de cette structure.

Exercice 36 : Alliage lithium aluminium

Le lithium, de masse molaire $M_{\text{Li}} = 6,94\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, à température ambiante, une structure cubique centrée. Le paramètre de maille est $a = 350\text{pm}$.

1. Calculer la masse volumique du lithium. En déduire une utilisation possible de ce métal.
2. Déterminer la masse d'aluminium qu'il conviendrait de remplacer par du lithium dans un alliage constituant la coque d'un avion pour permettre, à volume constant, le transport d'un voyageur supplémentaire et de ses bagages, soit 100kg au total.

Données : masse volumique $\rho_{\text{Al}} = 2700\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Composition de l'atome

Exercice 1 : Configuration électronique

→ On remplit les couches dans l'ordre en suivant la règle de Klechkowski : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 \dots$

→ Phosphore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^3$, le cœur étant la structure du Néon : $1s^2 2s^2 2p^6$, et la valence la couche externe $3s^2 3p^3$.

→ Remplissage de la dernière sous-couche : $\uparrow \uparrow \uparrow$
(nbs quantiques (m_l, m_s) = (-1,1/2), (0,1/2) et (1,1/2))

→ Même famille : on enlève une couche, et on garde la même couche de valence : $1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow Z=7$, c'est l'azote N

Exercice 2 : Composition de l'atome

→ Cr^{3+} : Z = 24 protons, $3+$ → il a perdu 3 e⁻, donc il en reste Z-3 = 21 électrons, et $M = 52 \text{ g.mol}^{-1} = A \text{ g.mol}^{-1}$, donc il y a A-Z = 52-24 = 28 neutrons

→ ${}_{5}^{11}\text{B}$, 5 protons, 6 neutrons et 5 électrons répartis : $1s^2 2s^2 2p^1$

→ ${}_{16}^{32}\text{S}^{2-}$: 16p, 16n, 18 e⁻ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$ stable

→ ${}_{13}^{27}\text{Al}^{3+}$: 13p, 14n, 10 e⁻ : $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$ stable.

Et ainsi de suite...

Exercice 3 : Exceptions à la règle

1.a) D'après les règles : Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$.

1.b) Le cuivre ne respecte la règle → remplissage du 3d avant de finir la 4s, c'est plus stable : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^1} 3d^{10}$.

1.c) Argent : idem → $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^1} 4d^{10}$
Et Or $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 \underline{6s^1} 5d^{10}$
On remarquera que tous sont des bons conducteurs...

1.d) Chrome : demi sous-couche pleine :

Cr : $[\text{Ar}] \underline{4s^1} 3d^5$, au lieu de $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$

Et Mo : $[\text{Kr}] \underline{5s^1} 4d^5$, au lieu de $[\text{Kr}] 5s^2 4d^4$

2.a) Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^0} \underline{3d^5}$
(On vide la couche 4s, et on garde une sous-couche 3d à moitié remplie, tous les spins parallèle → stable)

Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7 \rightarrow \text{Co}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^0} 3d^7$
(Et Co^{4+} a priori plus stable) → Co^{4+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^0} \underline{3d^5}$

Exercice 4 : Isotopes de l'Uranium

1. Isotopes = atome ayant même Z (numéro atomique) = nombre de protons dans le noyau.

2. Compo : ${}^{235}\text{U} \rightarrow Z=92$ protons, Z=92 e⁻ et A-Z=143 neutrons

${}^{238}\text{U} \rightarrow Z=92$ protons, Z=92 e⁻ et A-Z=146 neutrons

3. Réactions chimiques → Font intervenir les couches externes des atomes (seulement les électrons), les deux isotopes ont la même réactivité chimique, mais aucune réaction chimique ne va enrichir l'uranium (→ noyau). On utilise leur masse différente pour cela, en éliminant les plus lourds.

4. Masse molaire d'un élément pur : $M_{235}=235 \text{ g.mol}^{-1}$, et $M_{238}=238 \text{ g.mol}^{-1}$, donc on a :

Élément naturel : $M_n = 0,993M_{238} + 0,007M_{235} = 237,98 \text{ g.mol}^{-1}$,

Élément enrichi : $M_e = 0,97M_{238} + 0,03M_{235} = 237,91 \text{ g.mol}^{-1}$,

5. Config : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^4 = [\text{Ra}] 7s^2 5f^4 \rightarrow$ Valence 6

Exercice 5 : L'élément oxygène

- Oxygène : Z = 8
- Composition du noyau : Z=8 protons et A-Z=8 neutrons
- Structure : 8 électrons (neutralité) $\text{K}^2\text{L}^6 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4$
- Règle de l'octet : Doit gagner 2 électrons → K^2L^8 .
- H : 1 proton / 1 électron



L'oxygène est stable dans ces deux molécules, car il partage des électrons avec les autres atomes tel que sa dernière couche soit pleine → règle de l'octet respectée.

Exercice 6 : Famille des halogènes

Chaque colonne du tableau périodique est aussi appelée famille. Les éléments d'une même famille ont les mêmes propriétés chimiques. La 17^è ou avant-dernière colonne du tableau périodique représente la famille des halogènes. De haut en bas, on trouve successivement dans cette colonne le Fluor (F), le Chlore (Cl), et le Brome (Br).

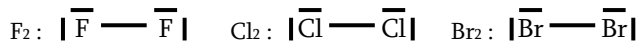
1. Fluor : Avant dernier → 7 e⁻ sur la dernière couche K^2L^7 . Par conséquent, Z(F) = 9, plus précisément : $1s^2 2s^2 2p^5$

Chlore : → 7 e⁻ sur la dernière $\text{K}^2\text{L}^8\text{M}^7$, Z(Cl) = 17
Plus précisément : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Brome : → 7 e⁻ sur la dernière $\text{K}^2\text{L}^8\text{M}^{18}\text{N}^7$, Z(Br) = 35
Plus précisément : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

2. La couche externe des éléments d'une même colonne a toujours le même nombre d'électrons, c'est ce qui explique les similitudes de réactivité des éléments de la famille.

3. Corps stable si chaque atome respecte la règle de l'octet → chaque atome va en partager un avec son voisin.



4. Ion : ils doivent en gagner un électron pour compléter la dernière couche : F⁻, Cl⁻ et Br⁻.

5. Réaction de précipitation = formation d'un solide à partir des deux ions : $\text{Ag}^+ + \text{F}^- = \text{AgF}_{(s)}$, $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$, et $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}_{(s)}$

Exercice 7 : Élément et isotope

- Potassium K, numéro atomique Z = 19,
- Famille des alcalins (type de métal).
- Structure : $[\text{Ar}] 4s^1 = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
- Ion K⁺ → Il se stabilise avec la dernière couche pleine = structure du gaz noble le plus proche = Argon
- Nombre de masse = nombre de nucléons dans le noyau ${}^{39}\text{Y} \rightarrow 19p / 20n$; ${}^{40}\text{Y} \rightarrow 19p, 21n$; ${}^{41}\text{Y} \rightarrow 19p, 22n$.
- Isotopes : atomes ayant même Z, ils ont même réactivité chimique, mais des propriétés nucléaires différentes.

Evolution des propriétés dans la table

Exercice 8 : Evolution de l'électronégativité

a) $B < C < F$ (χ croît de gauche à droite) et $Cl < F$ (χ croît de bas en haut). On ne peut pas être sûr entre Cl et C... En regardant les valeurs, on voit en fait que $B < C < Cl < F$

b) Avec les mêmes arguments : bas \rightarrow haut, Si $>$ Sn et O $>$ S, et de gauche à droite S $>$ Si, ce qui nous donne O $>$ S $>$ Si $>$ Sn.

Exercice 9 : Evolution de l'énergie d'ionisation

a) Energie de Première ionisation = énergie nécessaire à arracher un électron d'un atome : $X \rightarrow X^+ + e^-$ (la réaction se fait sous phase gazeuse)

b) En général, il est plus facile d'arracher un électron à gauche de la classification, donc E_i est plus faible à gauche, et croît de gauche à droite. Les éléments de droite ont plutôt tendance à gagner des électrons. Le passage de Be à B et de N à O constitue donc une exception,

c) De Be à B, on commence à remplir la couche 2s, il est donc plus simple d'arracher l'électron seul 2p¹, plutôt que celui qui remplit la sous-couche 2s².

De N à O, on constate que le N a la couche 2p à moitié remplie, donc avec tous les spins parallèles, ce qui est un peu plus stable que le O avec 4 électrons, dont un couple de spin opposé. Il est donc plus simple d'arracher cet électron antiparallèle 3p⁴, plutôt que l'un des trois parallèle du N : 3p³.

Exercice 10 : Formation d'oxydes basiques

1. Premiers Alcalins : Li, Na, K

2. Lithium : même réaction $Li_{(s)} + H_2O = Li^+ + HO^- + \frac{1}{2} H_{2(g)}$,

car il a la même couche de valence \rightarrow même ion Li⁺

3. Mg_(s) dans la colonne suivante = famille des alcalino-terreux, \rightarrow un e⁻ de plus sur la couche de valence, donc l'ion formé est le Mg²⁺. Réaction : $Mg_{(s)} + 2H_2O = Li^{2+} + 2HO^- + H_{2(g)}$.

Exercice 11 : Comparaison de propriétés

1. Rayon : décrit la taille de l'atome, en fait on le déduit plutôt de l'espace entre 2 noyaux. Le rayon (appelé covalent) est donc la moitié de la distance inter atomique (dans une liaison de covalence).

Electronégativité : capacité d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente formée avec un autre atome.

2. Rayon : augmente de haut en bas et de droite à gauche

Electronégativité : évolue de manière inverse

\rightarrow Elément recherché est au dessus dans la classification, il s'agit du Carbone C de numéro atomique Z = 6

Exercice 12 : L'éka-aluminium

1. Même couche de valence \rightarrow même molécule : Ea₂O₃.

2. Idem : Ea³⁺.

3. Colonne : B / Al / Ga \rightarrow Il s'agit du Bore B.

4. Isotope : deux atomes ayant même Z (numéro atomique = nb de protons) mais un nombre de masse différent (A = nb de nucléons). Masse molaire = moyenne des masses molaires de chacun pondérées leur proportion (M(⁶⁹Ga)=69g.mol⁻¹)...

\rightarrow Cela donne 65% de ⁶⁹Ga et 35% de ⁷¹Ga.

Spectroscopie atomique

Exercice 13 : Etude de l'hydrogène atomique

1. Formule de Rydberg-Ritz : $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

2. Ici, $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, et m = 3, 4, 5 et 6 (série de Balmer)

On en déduit $R_H = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, et $R_D = 1,0977 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

(Obtenu par régression linéaire, on pourrait aussi calculer pour chaque valeur de m, et ensuite en faire la moyenne)

Exercice 14 : Spectre d'émission de l'Helium

1. He⁺ \rightarrow 1 électron, appelé hydrogénoïde car il a la même structure électronique que l'atome d'hydrogène (pas d'écran réalisé par d'éventuels autres électrons)

2. On a $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = -6,55 \cdot 10^{-18} \text{ J} = \frac{-E}{2^2} - \frac{-E}{1^2} = \frac{3E}{4}$, donc

on trouve $E = 8,73 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, et en convertissant :

$$E_{J.mol^{-1}} = N_A \cdot E = 5,25 \cdot 10^6 \text{ J.mol}^{-1} = 5255 \text{ kJ.mol}^{-1},$$

$$E_{eV} = \frac{E}{e} = 54,6 \text{ eV} \quad (2 \text{ échelles plus adaptées ici}).$$

3. On trouve une valeur 4 fois plus élevée que pour l'atome d'hydrogène, du au fait qu'il y a plus de protons attirant les électrons \rightarrow Plus forte énergie. Ce Z intervient d'ailleurs au carré, on pourrait établir une formule plus générale pour les ions hydrogénoïdes : $E_n = \frac{-13,6 \cdot Z^2}{n^2}$

Exercice 15 : Lampe à vapeur de Sodium

1. Le caractère discontinu du spectre montre que l'énergie de l'atome est quantifiée : seul un petit nombre de valeurs d'énergie est permis, donc les transitions entre niveaux d'énergie sont elles aussi quantifiées, donc discontinues (l'émission de lumière provient des transitions $\Delta E = h\nu$).

2. Raie : $\lambda = 589 \text{ nm} \rightarrow$ Couleur jaune-orangée (typique des autoroutes la nuit). Energie correspondante à cette lumière :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = 3,38 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,11 \text{ eV},$$

3. Transition correspondante : on cherche 2 niveaux d'énergie séparés de 2,11eV \rightarrow 1^{er} état excité vers le fondamental.

4. On calcule $\lambda_{2-1} = 387 \text{ nm}$ et $\lambda_{2-1} = 1130 \text{ nm}$, qui n'appartiennent pas au domaine du visible.

5. Il est inutile de s'intéresser aux autres transitions parce qu'elles sont largement moins peuplées (niveau d'énergie supérieurs), donc elle il y aura très peu de transitions donnant une forte intensité, et ce n'est d'ailleurs pas sûr que leur longueur d'onde soit dans le visible...

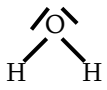
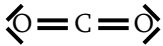
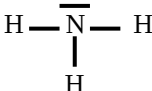
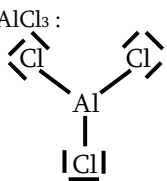
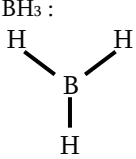
6. Na : 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹, donc 1s \rightarrow -5,14eV le plus bas, puis 2s \rightarrow -3,03eV, puis 2p \rightarrow -1,93eV et ainsi de suite...

Composition de la molécule

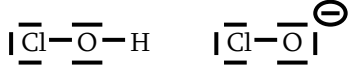
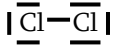
Exercice 16 : Cristal ionique

- Sel de cuisine = NaCl = chlorure de sodium
 - Ion Na⁺ : a perdu un e⁻ → 10e⁻ : 1s² 2s² 2p⁶ (octet → stable)
 - Ion Cl⁻ : a gagné un e⁻ → 18e⁻ : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ (octet)
 - Stabilité : les deux atomes ont une dernière couche saturée à huit électrons, donc sont stables.
- Fluorure de Calcium
 - Ca : 20 e⁻ → 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² (K²L⁸M⁸N²)
→ Ion stable : vider la dernière couche → Ca²⁺
 - F : 9 e⁻ → 1s² 2s² 2p⁵ (K²L⁷)
→ Ion stable : remplir la dernière couche → F⁻
 - Un solide est neutre, donc le solide formé à partir de F⁻ et Ca²⁺ doit contenir 2 fois plus de F⁻. Fluorure de calcium : F₂Ca.

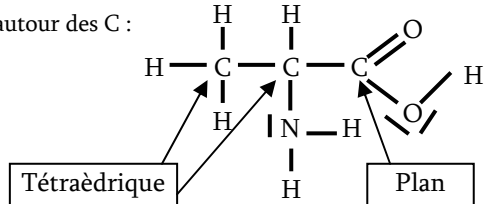
Exercice 17 : Géométrie de quelques molécules

- Molécules : H₂O  Molécule coudée, car 4 liaisons ou doublets simples → Forme tétraédrique
- CO₂ :  Molécule linéaire, car 2 doubles liaisons
- NH₃ :  → Forme tétraédrique, car 4 liaisons ou doublets simples
- AlCl₃ :  → Forme plane, car 3 liaisons simples
- BH₃ : 

Exercice 18 : Eau de Javel

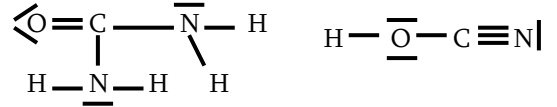
- HClO et ClO⁻ : pareil 14 électrons de valence → 7 doublets

- Géométrie : tétraédrique (avec les doublets) → Cl et H coudé, comme c'est le cas pour la molécule d'eau H₂O
- Gaz toxique : Dichlore Cl₂ 

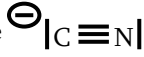
Exercice 19 : Structure et géométrie de la valine

- Azote N : Z = 7 → K²L⁵ ou 1s² 2s² 2p³
Oxygène O : Z = 8 → K²L⁶ ou 1s² 2s² 2p⁴
- Formule de Lewis de la valine :
- Géométrie autour des C : 


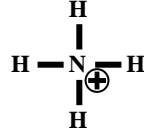
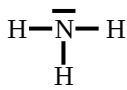
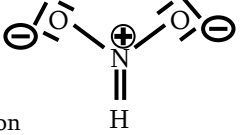
Exercice 20 : Synthèse de l'urée / Cyanure

- Urée CO(NH₂)₂ : électrons 4+6+2×(5+2)=24 → 12 doublets
Acide cyanique HO-CN : électrons 1+6+4+5=16 = 8 doublets
- Formule de Lewis : (géométrie non respectée...)

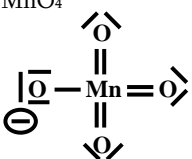
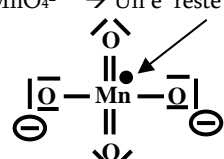


- Géométrie : C triangulaire dans l'urée, linéaire dans l'acide.
L'ion cyanure a pour formule CN⁻. L'acidification d'une solution d'ions cyanure conduit à l'acide cyanhydrique HCN, composé volatil, mortel par inhalation.
- Ion cyanure  et acide cyanhydrique.
H — C ≡ N |
- C dans cyanhydrique : linéaire.

Exercice 21 : Composés azotés

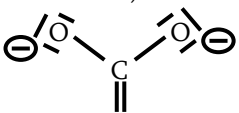
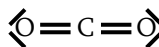
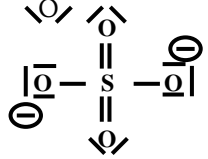
- Diazote :  Ion ammonium : 
Ammoniac NH₃ : 
- Ion nitrate : NO₃⁻ (plusieurs solutions) 
- Géométrie : N tétraédrique dans l'ion ammonium, pyramidal dans l'ammoniac, et triangulaire dans l'ion nitrate.

Exercice 22 : Oxoanions manganate et permanganate

- O : 1s² 2s² 2p⁴ → O²⁻. Mn : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁵.
Attention, pour un cation monoatomique, on vide d'abord la couche 4s
→ Mn²⁺ : couche 4s vide, et 3d à ½ pleine : [Ar] 4s⁰ 4p⁵
→ Mn⁷⁺ : toute la couche de valence vide, plus difficile...
- Ion MnO₄⁻  Ion MnO₄²⁻ → Un e⁻ reste seul 

Evidemment, plusieurs formes mésomères sont possibles
Géométrie : forme tétraédrique pour les deux

Exercice 23 : Fabrication du ciment Portland (CCP)

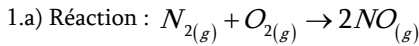
- Calcium : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² = [Ar] 4s²
Strontium : on rajoute une ligne (attention à la 3d) :
Sr : [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² → Z = 38
- Carbonate : 4(C)+3×6(O)+2(2-) = 24 électrons = 12 doublets 
- CO₂ : géométrie linéaire 
- Anion sulfate SO₄²⁻ :
→ Attention : hypervalence 
- Si : 1s² 2s² 2p⁶ (3s² 3p²) valence 4

→ Comme le Carbone $Z=6 : 1s^2 (2s^2 2p^2)$

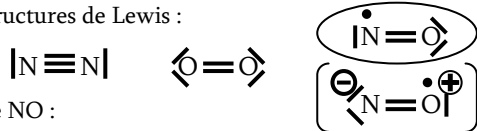
4.b) Multiplicité = 4 → Géométrie tétraédrique (voir cours cristallographie)

Exercice 24 : Production des NO_x (CCP)

1. Monoxyde d'azote NO

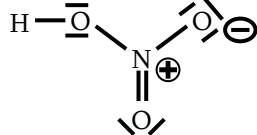


1.b) Structures de Lewis :



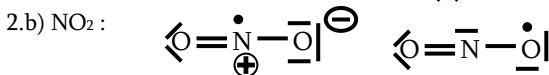
Première solution : Le N ne complète pas sa dernière couche, mais c'est tout à fait possible, cette molécule ne sera pas stable telle quelle, elle aura tendance à se regrouper par deux : O=N-N=O, ou à s'oxyder, comme dans la question 2.

Deuxième solution : Encore moins stable, car apparition de charges formelles en plus de la dernière couche non complète du O.



2. Dioxyde d'azote NO₂.

2.a) Acide nitrique :

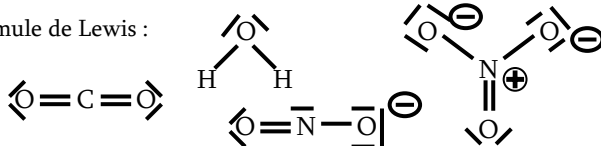


Une fois de plus, molécule instable, qui aura vite tendance à se grouper 2 par 2, ou à se transformer en acide.

Exercice 25 : Epuration biologique des eaux (CCP)

1. H : 1s¹, C : 1s² 2s² 2p², N : 1s² 2s² 2p³, O : 1s² 2s² 2p⁴.

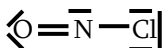
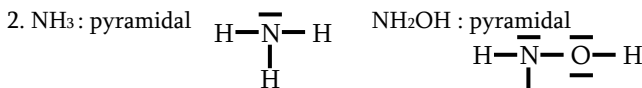
2. Formule de Lewis :



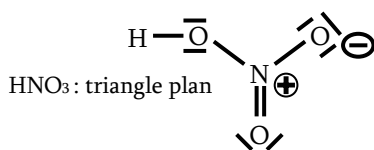
3. CO₂ : linéaire / H₂O et NO₂⁻ : coudées / NO₃⁻ : Triangle plan

Exercice 26 : Comparaison azote-phosphore

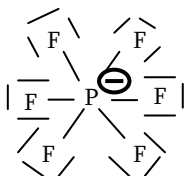
1. Azote : N : 1s² 2s² 2p³



CINO : triangle plan



4. PF₆.



→ P est hypervalent (> 3e période)

5. Impossible avec l'azote, car il n'est pas hypervalent, il n'y a pas de place pour mettre plus d'électrons que l'octet

Cristallographie

Exercice 27 : Cristal métallique – CFC

Cuivre : Cubique Faces Centrées.

→ Multiplicité : $N = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$

→ Sphères en contact sur les faces → $a\sqrt{2} = 4R$.

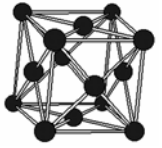
→ Compacité : $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 74\%$

→ Densité = 8,78, donc $\rho_{Cu} = 8,78 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, chaque maille pèse $m_{maille} = V_{maille} \times \rho_{Cu} = a^3 \rho_{Cu} = \frac{N \times M_{Cu}}{N_A}$,

Ainsi, $a = \sqrt[3]{\frac{N \times M_{Cu}}{N_A \times \rho_{Cu}}} = 3,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

et $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,28 \text{ Angström}$,

→ Ordre de grandeur connu pour les rayon atomiques.



Exercice 28 : Cristal métallique – Cubique Simple

Polonium : Cubique Simple.

→ Multiplicité : $N = 8 \cdot 1/8 = 1$

→ Sphères en contact sur les arêtes du cube

Donc $a = 2R$.

→ Compacité : $C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 52\%$

→ En sachant que sa densité est 9,19, calculer a et R. Commenter la valeur de R.

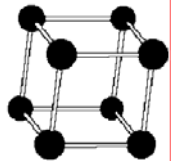
→ Densité = 9,19, donc $\rho_{Po} = 9,19 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, chaque maille

pèse $m_{maille} = V_{maille} \times \rho_{Po} = a^3 \rho_{Po} = \frac{N \times M_{Po}}{N_A}$,

Ainsi, $a = \sqrt[3]{\frac{N \times M_{Po}}{N_A \times \rho_{Po}}} = 3,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

et $R = \frac{a}{2} = 1,68 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,68 \text{ Angström}$.

→ Ordre de grandeur connu pour les rayon atomiques.



Exercice 29 : Cristal métallique – Cubique Centré

Titane pour T>1155K : Cubique Centré.

→ Multiplicité : $N = 8 \cdot 1/8 + 1 = 2$

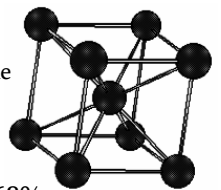
→ Sphères au contact sur la grande diagonale

Donc $a\sqrt{3} = 4R$.

→ Compacité : $C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 68\%$

→ Densité = 4,5, donc $\rho_{Ti} = 4,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,

→ Chaque maille pèse $m_{maille} = V_{maille} \times \rho_{Ti} = a^3 \rho_{Ti} = \frac{N \times M_{Ti}}{N_A}$,



SOLUTION des EXERCICES – CM1 / CM2 / CM3 – Feuille 3/3

Ainsi, $a = \sqrt[3]{\frac{N \times M_{Ti}}{N_A \times \rho_{Ti}}} = 3,28.10^{-10} \text{ m}$

et $R = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 1,42.10^{-10} \text{ m} = 1,42 \text{ Angström}$.

→ Ordre de grandeur connu pour les rayon atomiques.

→ On précise que $T > 1155\text{K}$, car il doit certainement exister différentes variétés allotropiques pour le Titane... Vérifications ... oui, il prend une structure hexagonale pseudo-compacte (hors programme...)

Exercice 30 : Cristal métallique – Iridium

Iridium : CFC → Même calculs que l'exo 27, on a contact sur les faces du cube : $a\sqrt{2} = 4R$, multiplicité $N = 4$.

Un maille pèse $m_{maille} = V_{maille} \times \rho_{Ir} = a^3 \rho_{Ir} = \frac{N \times M_{Ir}}{N_A}$, Ainsi,

$$a = \sqrt[3]{\frac{N \times M_{Cu}}{N_A \times \rho_{Cu}}} = 3,85.10^{-10} \text{ m}$$

et $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,36.10^{-10} \text{ m} = 1,36 \text{ Angström}$.

→ Ordre de grandeur connu pour les rayon atomiques.

Exercice 31 : Cristal métallique – Fer α

Structure cubique centrée : tangence des sphères sur la grande diagonale du cube : $4R = a\sqrt{3}$

Densité 7,93 → masse volumique $\rho_{Fer} = 7,93.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$,

Masse 1 maille : $m_{maille} = V_{maille} \times \rho_{Fer} = a^3 \rho_{Fer}$

Qui contient $N = 2$ sphères : $m_{maille} = \frac{N \times M_{Fer}}{N_A}$

Ainsi : $a = \sqrt[3]{\frac{N \times M_{Fer}}{N_A \times \rho_{Fer}}} = 2,86.10^{-10} \text{ m}$ et $R = 124 \text{ pm}$, de l'ordre de l'Angström.

Exercice 32 : Cristal ionique – NaCl

Multiplicité Cl = Multiplicité Na = 4.

On obtient $a = \sqrt[3]{\frac{N \times M_{NaCl}}{N_A \times \rho_{NaCl}}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times M_{NaCl}}{N_A \times d \rho_{eau}}} = 565 \text{ pm}$

Exercice 33 : Cristal ionique – La perovskite

1. Formule : CaTiO_3 . 2. O^{2-} , Ca^{2+} , → Ti^{4+} .

3. Oui, même formule avec O^{2-} .

Exercice 34 : L'alliage Or-Cuivre Au-Cu :

1. Formule AuCu (multiplicité 2 pour chacun des deux)

2. Fraction : $\omega = \frac{2M_{Au}}{2M_{Au} + 2M_{Cu}} = 0,756 = 75,6\% = 18 \text{ carats}$

3. Volume de la maille : $V_{maille} = abc$, donc la masse volumique est $\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{2M_{Au} + 2M_{Cu}}{abc \times N_A} = 17,1.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, ce qui donne une densité de 17,1.

Exercice 35 : Le Borure de Zirconium :

- maille de borure de Zr :
- Formule ZrB_2 (Multiplicité $\text{Zr} \rightarrow 1$, $\text{B} \rightarrow 2$)
- On a $a = 2R_{Zr}$, (contact sur la base)

Et sur un plan de hauteur $c/2$:

$$R_B = \frac{1}{3}h = \frac{1}{3}a \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{a}{2\sqrt{3}}$$

$$\rightarrow R_{Zr} = R_B \sqrt{3}$$

$$\text{Et } (R_B + R_{Zr})^2 = \left(\frac{2}{3}a \frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2$$

On obtient : $c = a \sqrt{\frac{2}{3}}$

- Volume du prisme : $V = \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}} \cdot a^3$

Ce qui nous donne un paramètre $a = 330 \text{ pm} \rightarrow 165 \text{ pm}$ pour l'atome de Zr... bon ordre de grandeur.

- Compacité : $C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi R_{Zr}^3 + 2 \times \frac{4}{3} \pi R_B^3}{\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}} \cdot a^3} = 77,9\%$

On a une structure ici très compacte !!! (supérieure à 74% car les sphères ne sont pas identiques).

Exercice 36 : Alliage lithium aluminium

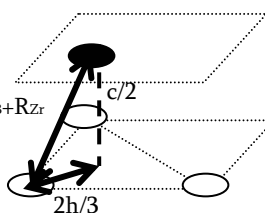
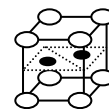
- Multiplicité : 2 atomes par maille, donc la masse volumique est $\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{2M_{Li}}{a^3 \times N_A} = 538 \text{ kg.m}^{-3}$. Ce métal est très

léger, donc pourrait être utilisé dans l'industrie aéronautique et spatiale, mais il peut réagir violemment avec l'air (oxydation), donc il ne peut pas être utilisé pur.

- L'aluminium est 5 fois plus lourd, la variation de masse lors d'un remplacement d'Al par du Li est

$$\Delta m = m_{Al} - m_{Li} = (\rho_{Al} - \rho_{Li})V = \rho_{Al}V \left(1 - \frac{\rho_{Li}}{\rho_{Al}}\right) = m \left(1 - \frac{\rho_{Li}}{\rho_{Al}}\right),$$

$$\text{Ainsi, } m = \frac{\Delta m}{\left(1 - \frac{\rho_{Li}}{\rho_{Al}}\right)} = 125 \text{ kg}$$



TD CM1 – Structure de l'Atome

Correction 1.1 : Config électronique

Attention à l'exception de l'ion du fer (cation monoatomique d'un métal de transition) → vide la couche 4s avant la 3d :

Fe : 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 4s2 3d6

Donne Fe³⁺ : 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 **4s0** 3d5

→ Avec phénomène de résonance : demi couche pleine 3d

Correction 2.1 : Propriétés atomiques

- Ions isoélectroniques : S²⁻, Cl⁻, Ar, K⁺, Ca²⁺, Sc³⁺
- Même nb d'électrons, donc plus Z augmente, plus ils sont attirés → Sc plus petit que S...
- Na facile, Na⁺ très difficile → E(Na⁺) > E(Na)
E(Mg) > E(Na), car Na plus proche de la 1^{ère} colonne
E(Na⁺) > E(Mg⁺) car Na⁺ correspond au Néon, très stable.
- Ordre d'électronégativité : Al > O > F, et Mg > Ca > Sr > Ba

Correction 2.2 : Spectre de l'atome d'Hydrogène

- Z=12 → 1s2 2s2 2p6 3s2 → 3^{ème} période / 2^{ème} colonne
- Mg²⁺ → 1s2 2s2 2p6 stable car dernière couche pleine
- a) r augmente, électron plus loin, plus facile à arracher
- b) Même rayon, mais écran différent, dans le cas de l'E11, 11 électrons peuvent atténuer l'attraction du noyau, seulement 10 dans le cas de l'E12.
- c) Electronégativité = capacité à attirer le doublet d'une liaison covalente. Ici ce sont les éléments en haut qui le sont plus.
- d) Par contre, c'est le moins électronégatif qui va céder plus facilement un électron → le plus réducteur.

Correction 3 : Spectre de l'atome d'Hydrogène

1. 5 premiers niveaux d'énergie : $E_n = \frac{-13,6 eV}{n^2}$

n	1	2	3	4	5
En (eV)	-13,6	-3,4	-1,51	-0,85	-0,54

2. On a $\delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, δE l'énergie en Joules (J)
 λ la longueur d'onde en mètre (m)
 $h = 6,64 \times 10^{-34} J.s$ (Cstte de Planck)
 $c = 3 \cdot 10^8 m.s^{-1}$ (vitesse de la lumière)

On convertir les unités : $\delta E (J) = e \cdot \delta E (eV)$
 $\lambda (m) = \lambda (nm) \cdot 10^{-9}$

Donc $\delta E (eV) = \frac{\delta E (J)}{e} = \frac{hc}{e \cdot \lambda (m)} = \frac{hc}{e \cdot 10^{-9} \cdot \lambda (nm)} = \frac{1245}{\lambda (nm)}$

3. L'électron passe d'un niveau n d'énergie $E_n = \frac{-13,6 eV}{n^2}$ au

niveau m d'énergie $E_m = \frac{-13,6 eV}{m^2}$ (m < n)

→ $\delta E (eV) = E_n - E_m = -13,6 eV \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{1245}{\lambda (nm)}$

Ainsi : $\frac{1}{\lambda (nm)} = \frac{13,6}{1245} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{1}{91,5} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

On retrouve la constante de Rydberg :

$R_H = \frac{1}{91,5} = 10,9 \cdot 10^{-3} nm^{-1} = 1,09 \cdot 10^7 m^{-1}$

4 On en déduit les longueurs d'onde des transitions :

n→m	2→1	3→2	4→2	5→2	6→2	5→3
λ (nm)	122	659	488	435	412	1287

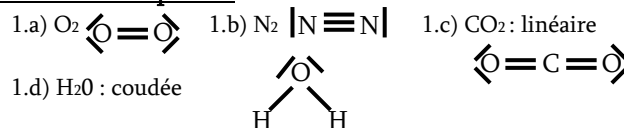
→ 4 raies visibles au milieu...

- Si l'énergie transmise augmente, alors $\lambda = hc/E$ diminue, l'onde est de plus en plus rapide.
- Energie de première ionisation : énergie nécessaire à arracher un électron à l'atome X sous forme gazeuse $X \rightarrow X^+ + e^-$
On voit que cela correspond à l'énergie du 1^{er} niveau d'énergie (état fondamental), car lors de l'ionisation, celui-ci passe de cet état fondamental à l'infini, et $E_\infty = 0$.

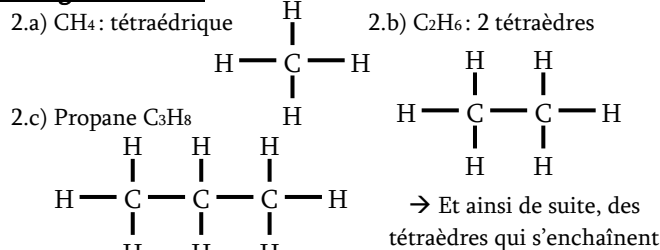
TD CM2 – Structure de la Molécule

Correction 1 : Quelques molécules

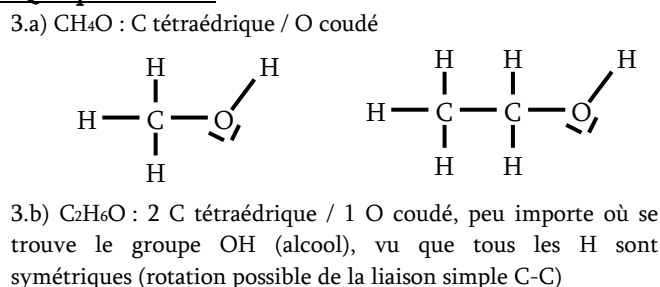
1. Dans l'atmosphère :



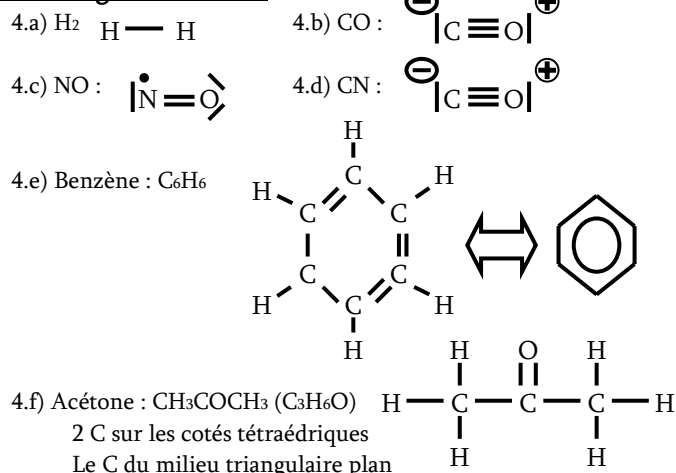
2. Les gaz naturels :



3. Quelques alcools :

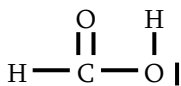


4. Autres gaz ou solvant :



5. Quelques acides :

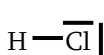
5.a) HCOOH : C plan triangle / O coudé



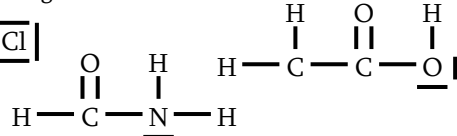
5.b) CH₃COOH :

→ C tétra / C triangle / O coudé

5.c) HCl

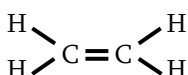


5.d) HCONH₂

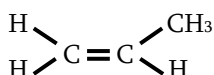


6. Alcènes et Alcyne :

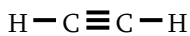
6.a) C₂H₄ : plan



6.b) C₃H₆ : plan / tétraédrique



6.c) C₂H₂ : linéaire

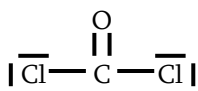


6.d) Propyne : C₃H₄

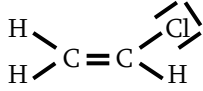


7. Autres molécules :

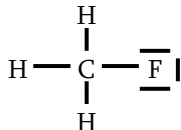
7.a) COCl₂ : triangle plan



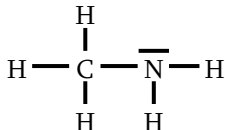
7.b) C₂H₃Cl : triangle plan



7.c) CH₃F : tétraèdre

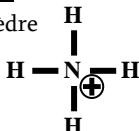


7.d) CH₃NH₂ : tétraèdre / pyramide



8. Quelques ions :

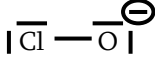
8.a) NH₄⁺ : tétraèdre



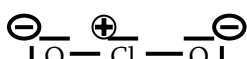
8.b) Cyanure : CN⁻



8.c) ClO⁻

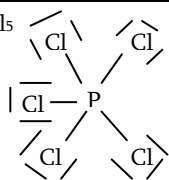


8.d) ClO₂⁻ : coudée

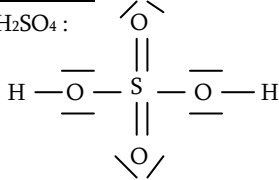


Correction 2.1 : Atomes Hypervalents

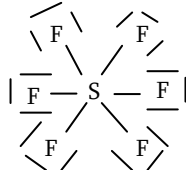
1.a) PCl₅



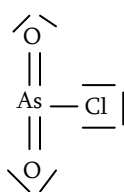
1.b) H₂SO₄ :



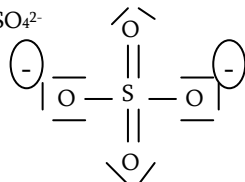
1.c) SF₆ :



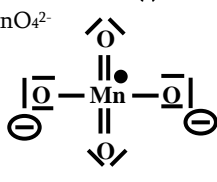
1.d) SO₂Cl₂



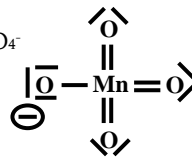
2.a) SO₄²⁻



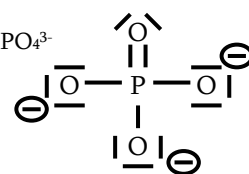
2.b) MnO₄²⁻



2.c) MnO₄⁻

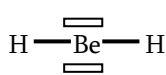


2.d) PO₄³⁻

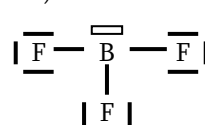


Correction 2.2 : Lacunes électroniques

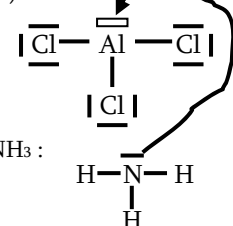
a) BeH₂



b) BF₃



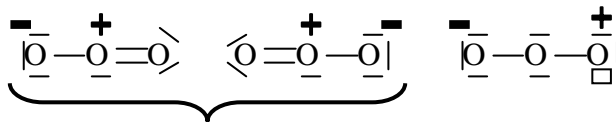
c) AlCl₃



A tendance à se regrouper avec par exemple NH₃ :

Correction 3 : Mésonérie

1. Ozone : plusieurs solutions



Solution réelle = moyenne de ces 2 là, les plus probables, car pas de lacunes électroniques



2.a) NO₂ :

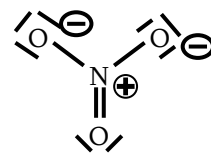
Celle de droite a priori plus stable car pas de charge formelle, mais puisque O est plus électro-négatif... on ne peut pas conclure

2.b) NO₂⁻ : cette fois-ci plus de charge formelle



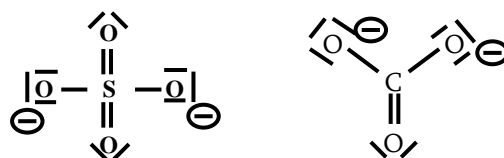
Solution finale = moyenne, donc en fait le doublet qui peut se déplacer est localisé plutôt au milieu...

2.c) NO₃⁻ : 3 solutions selon le O choisi



2.d) CO₃²⁻ : 3 solutions également

2.e) SO₄²⁻ : 6 solutions



3. Forme mésomère favorisée : celle qui

→ Minimise les charges formelles

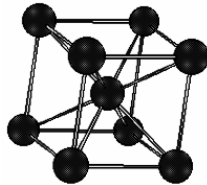
→ Place les charges formelles en accord avec l'électro-négativité

TD CM3 – Cristallographie

Correction 1 : Variétés allotropiques du Fer

Fer alpha : CC

1. Représentation
2. Sphères au contact sur la grande diagonale
3. Donc $a\sqrt{3} = 4R \rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{3}} = 291 \text{ pm}$
4. Multiplicité : $N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$



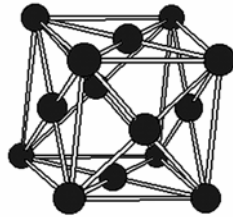
$$\text{Compacité : } C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 68\%$$

$$5. \text{ Masse d'une maille : } m_{\text{maille}} = V_{\text{maille}} \times \rho_{\text{Fe}} = a^3 \rho_{\text{Fe}} = \frac{N \times M_{\text{Fe}}}{N_A}$$

$$\rightarrow \text{ Donc la masse volumique : } \rho_{\text{Fe}} = \frac{N \times M_{\text{Fe}}}{N_A \times a^3} = 7,52 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Fer beta : CFC

6. Représentation
7. Sphères au contact sur les faces
8. $a\sqrt{2} = 4R \rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 356 \text{ pm}$
9. Multiplicité : $N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$.



$$\rightarrow \text{ Compacité : } C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 74\%$$

$$10. \text{ Masse d'une maille : } m_{\text{maille}} = V_{\text{maille}} \times \rho_{\text{Fe}} = a^3 \rho_{\text{Fe}} = \frac{N \times M_{\text{Fe}}}{N_A}$$

$$\rightarrow \text{ Donc la masse volumique : } \rho_{\text{Fe}} = \frac{N \times M_{\text{Fe}}}{N_A \times a^3} = 8,22 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

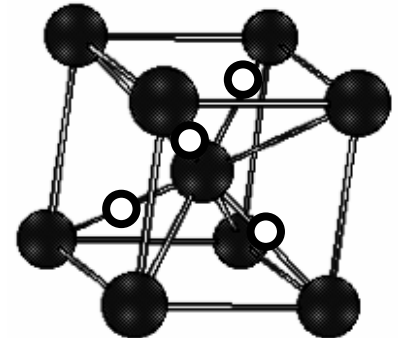
→ Plus lourd car plus dense, c'est logique

Correction 2 : Exemples de cristaux ioniques

1. Contribution : A l'intérieur : 1, sur une face : $\frac{1}{2}$,
Sur une arête : $\frac{1}{4}$ et sur un coin : $\frac{1}{8}$
2. CsCl → 1 de chaque
Blende ZnS → 4 de chaque aussi
Chlorure de Sodium NaCl → 4 de chaque aussi
Thorine ThO₂ → 4 des bords (Th), 8 du centre (O)

Correction 3 : La cuprite

1. Représentation
CC : Oxygène
Cu²⁺ : 4 des 8 demi diag
(Comme dans la blende ZnS pour les diagonales)



- 2 Contenu :
Multiplicité 2 pour l'O
Multiplicité 4 pour le Cu

→ Formule Cu₂O

$$\text{Densité : } 6 \rightarrow \rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{Chaque maille pèse : } m = V_{\text{maille}} \times \rho = a^3 \rho = \frac{2 \times M}{N_A}$$

$$\text{Donc } a = \sqrt[3]{\frac{2 \times M}{N_A \times \rho}} = 4,29 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$