

# TRAVAUX DIRIGES

## CH100

|                                       |   |                                       |  |                                      |                                       |  |  |                                      |  |                                     |                                      |                                       |                                       |  |                                      |                                    |                                     |  |                                       |                                       |                                    |                                     |                                    |
|---------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|--|--|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1<br>1.0079<br><b>H</b><br>HYDROGÈNE  |   |                                       |  |                                      |                                       |  |  |                                      |  |                                     |                                      |                                       |                                       |  |                                      |                                    | 2<br>4.0026<br><b>He</b><br>HÉLIUM  |  |                                       |                                       |                                    |                                     |                                    |
| 3<br>6.941<br><b>Li</b><br>LITHIUM    | 4<br>9.0122<br><b>Be</b><br>BÉRYLLIUM   |                                       |  |                                      |                                       |  |  |                                      |  |                                     |                                      |                                       |                                       |  |                                      |                                    |                                     | 5<br>10.811<br><b>B</b><br>BORE        | 6<br>12.011<br><b>C</b><br>CARBONE    | 7<br>14.007<br><b>N</b><br>AZOTE      | 8<br>15.999<br><b>O</b><br>OXYGÈNE | 9<br>18.998<br><b>F</b><br>FLUOR    | 10<br>20.180<br><b>Ne</b><br>NÉON  |
| 11<br>22.990<br><b>Na</b><br>SODIUM   | 12<br>24.305<br><b>Mg</b><br>MAGNÉSIMUM |                                       |  |                                      |                                       |  |  |                                      |  |                                     |                                      |                                       |                                       |  |                                      |                                    |                                     | 13<br>26.982<br><b>Al</b><br>ALUMINIUM | 14<br>28.086<br><b>Si</b><br>SILICIUM | 15<br>30.974<br><b>P</b><br>PHOSPHORE | 16<br>32.065<br><b>S</b><br>SOUFRE | 17<br>35.453<br><b>Cl</b><br>CHLORE | 18<br>39.948<br><b>Ar</b><br>ARGON |
| 19<br>39.098<br><b>K</b><br>POTASSIUM | 20<br>40.078<br><b>Ca</b><br>CALCIUM    | 21<br>44.956<br><b>Sc</b><br>SCANDIUM | 22<br>47.867<br><b>Ti</b><br>TITANE    | 23<br>50.942<br><b>V</b><br>VANADIUM | 24<br>51.996<br><b>Cr</b><br>CHROME   | 25<br>54.938<br><b>Mn</b><br>MANGANESE | 26<br>55.845<br><b>Fe</b><br>FER       | 27<br>58.933<br><b>Co</b><br>COBALT  | 28<br>58.893<br><b>Ni</b><br>NICKEL    | 29<br>63.546<br><b>Cu</b><br>CUIVRE | 30<br>65.39<br><b>Zn</b><br>ZINC     | 31<br>69.723<br><b>Ga</b><br>GALLIUM  | 32<br>72.64<br><b>Ge</b><br>GERMANIUM | 33<br>74.922<br><b>As</b><br>ARSENIC   | 34<br>78.96<br><b>Se</b><br>SÉLÉNIUM | 35<br>79.904<br><b>Br</b><br>BROME | 36<br>83.80<br><b>Kr</b><br>KRYPTON |  |                                       |                                       |                                    |                                     |                                    |
| 37<br>85.468<br><b>Rb</b><br>RUBIDIUM | 38<br>87.62<br><b>Sr</b><br>STRONTIUM   | 39<br>88.906<br><b>Y</b><br>YTTRIUM   | 40<br>91.224<br><b>Zr</b><br>ZIRCONIUM | 41<br>92.906<br><b>Nb</b><br>NIOBIUM | 42<br>95.94<br><b>Mo</b><br>MOLYBDÈNE | 43<br>(98)<br><b>Tc</b><br>TECHNÉTIUM  | 44<br>101.07<br><b>Ru</b><br>RUTHÉNIUM | 45<br>102.91<br><b>Rh</b><br>RHODIUM | 46<br>106.42<br><b>Pd</b><br>PALLADIUM | 47<br>107.87<br><b>Ag</b><br>ARGENT | 48<br>112.41<br><b>Cd</b><br>CADMIUM | 49<br>114.82<br><b>In</b><br>INDIUM   | 50<br>118.71<br><b>Sn</b><br>ETAIN    | 51<br>121.76<br><b>Sb</b><br>ANTIMOINE | 52<br>127.60<br><b>Te</b><br>TELLURE | 53<br>126.90<br><b>I</b><br>IODE   | 54<br>131.29<br><b>Xe</b><br>XÉNON  |  |                                       |                                       |                                    |                                     |                                    |
| 55<br>132.91<br><b>Cs</b><br>CÉSIIUM  | 56<br>137.33<br><b>Ba</b><br>BARYUM     | 57-71<br><b>La-Lu</b><br>Lanthanides  | 72<br>178.49<br><b>Hf</b><br>HAFNIUM   | 73<br>180.95<br><b>Ta</b><br>TANTALE | 74<br>183.84<br><b>W</b><br>TUNGSTÈNE | 75<br>186.21<br><b>Re</b><br>RHÉNIUM   | 76<br>190.23<br><b>Os</b><br>OSMIUM    | 77<br>192.22<br><b>Ir</b><br>IRIDIUM | 78<br>195.08<br><b>Pt</b><br>PLATINE   | 79<br>196.97<br><b>Au</b><br>OR     | 80<br>200.59<br><b>Hg</b><br>MERCURE | 81<br>204.38<br><b>Tl</b><br>THALLIUM | 82<br>207.2<br><b>Pb</b><br>PLOMB     | 83<br>208.98<br><b>Bi</b><br>BISMUTH   | 84<br>(209)<br><b>Po</b><br>POLONIUM | 85<br>(210)<br><b>At</b><br>ASTATE | 86<br>(222)<br><b>Rn</b><br>RADON   |  |                                       |                                       |                                    |                                     |                                    |
| 87 (223)<br><b>Fr</b><br>FRANCIUM     | 88 (226)<br><b>Ra</b><br>RADIUM         |                                       |  |                                      |                                       |  |  |                                      |  |                                     |                                      |                                       |                                       |  |                                      |                                    |                                     |  |                                       |                                       |                                    |                                     |                                    |

Responsables UE CH100

A. Vallée : [anne.vallee@uvsq.fr](mailto:anne.vallee@uvsq.fr)

C. Livage : [carine.livage@uvsq.fr](mailto:carine.livage@uvsq.fr)

### **Trois contrôles continus**

Note CC =  $(CC1 + CC2 + CC3)/3$

### **Trois TP obligatoires**

Note TP =  $(TP1 + TP2 + TP3)/3$

**Note de l'UE CH100 = 0,75 (moyenne CC) + 0,25 (moyenne TP)**

## **PLATEFORME MOODLE**

Les TD de CH100 ont lieu en alternance présentiel-distanciel (une semaine sur deux).

Vous trouverez sur Moodle UVSQ CH100 les liens vers vos classes virtuelles.

Vous trouverez aussi sur la plateforme Moodle UVSQ toutes les informations concernant le CH100, des exercices pour s'entraîner et des Tests concernant les TP de CH100.

# TD N°1 STRUCTURE DE L'ATOME

## Compétences attendues :

C101 – Connaître la constitution d'un atome et de son noyau

C102– Connaître et utiliser le symbole  ${}^A_ZX$

C103 – Connaître et utiliser les termes numéro atomique, nombre de masse, nucléide, isotope, atomes isoélectroniques

C104 – Connaître et savoir utiliser la mole et l'unité de masse atomique

C105 – Savoir calculer la masse moyenne d'un élément comportant plusieurs isotopes en unité de masse atomique et en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

C106 – Connaître et savoir calculer l'abondance d'un isotope

## EXERCICE 1

Un nucléide de chlore possède 17 protons et 20 neutrons, donner le symbole  ${}^A_ZX$  le représentant.

## EXERCICE 2

Compléter le tableau suivant :

| Atome                   | A  | Z | Nombre de neutrons | Nombre d'électrons |
|-------------------------|----|---|--------------------|--------------------|
| ${}^{12}_6\text{C}$     |    |   |                    |                    |
| ${}_1\text{H}$          | 2  |   |                    |                    |
| ${}_{30}\text{Zn}$      | 65 |   |                    |                    |
| ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ |    |   |                    |                    |

## EXERCICE 3

Compléter le tableau suivant :

| Nom de l'élément | Nombre de masse | Nombre de protons | Nombre de neutrons | Nombre d'électrons | Ion                     |
|------------------|-----------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
|                  |                 | 27                | 33                 |                    | ${}_{27}\text{Co}^{2+}$ |
|                  | 59              | 27                |                    | 24                 |                         |
| sodium           | 23              |                   | 12                 | 10                 |                         |
|                  |                 |                   | 10                 |                    | ${}_9\text{F}^-$        |
| aluminium        | 27              | 13                |                    | 10                 |                         |

- 1) Quelles sont les espèces isoélectroniques ?
- 2) Quels sont les isotopes ?

#### EXERCICE 4

La masse molaire du carbone  $^{12}\text{C}$  est rigoureusement égale à  $12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ceci est la définition de la mole.  
La masse molaire du carbone naturel est  $12,011 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- 1) Sachant que la proportion de  $^{14}\text{C}$  est négligeable, déterminer la proportion de  $^{13}\text{C}$  (masse molaire  $13,003 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) contenue dans le carbone naturel. La composition isotopique d'un élément est exprimée en %.
- 2) Donner la correspondance uma/g.
- 3) Donnez en gramme puis en uma la masse moyenne d'un atome de carbone dans un échantillon de carbone naturel.

Données : Nombre d'Avogadro  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

#### EXERCICE 5

- 1) Combien il y a-t-il d'atomes de  $^{56}\text{Fe}$  dans un clou en de fer de 5 g ?
- 2) Combien y a-t-il d'électrons dans cet échantillon ? Quelle est leur contribution à la masse totale ? Conclusion ?
- 3) L'élément naturel fer est constitué de quatre isotopes, vérifier par le calcul la masse atomique du fer naturel (55,85 uma)

|                  |        |                         |          |
|------------------|--------|-------------------------|----------|
| $^{54}\text{Fe}$ | 6,04 % | stable avec 28 neutrons | 53,953 u |
| $^{56}\text{Fe}$ | 91,57% | stable avec 30 neutrons | 55,948 u |
| $^{57}\text{Fe}$ | 2,11 % | stable avec 31 neutrons | 56,960 u |
| $^{58}\text{Fe}$ | 0,28 % | stable avec 32 neutrons | 57,959 u |

- 4) Donner la masse molaire du fer naturel.

**Données :** Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
Masse de l'électron :  $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$   
Masse du neutron :  $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$   
Masse du proton :  $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$   
Masse molaire du fer naturel :  $M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g mol}^{-1}$

## TD N°2 THEORIE DE BOHR – MODELE QUANTIQUE

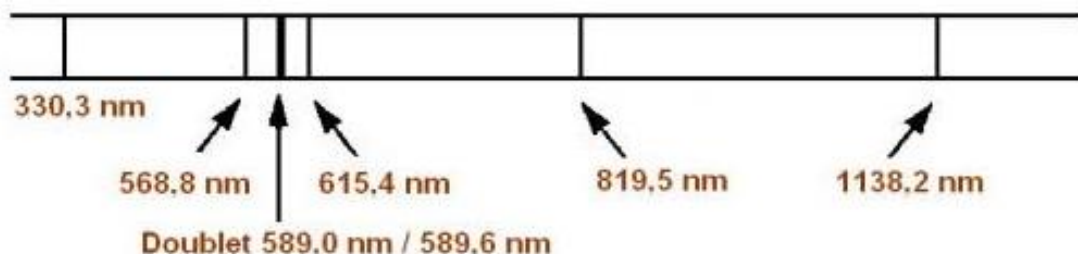
### Compétences attendues :

- C201 – Connaître et savoir utiliser la longueur d'onde, la période et la fréquence
- C202 – Différencier spectre d'absorption et spectre d'émission
- C203- Savoir déterminer le domaine spectral d'une raie ou d'une série de raies
- C203 – Connaître la définition d'un atome hydrogénoïde et savoir calculer son énergie  $E = -13,6 Z^2/n^2(\text{eV})$
- C204 – Savoir représenter un diagramme de niveaux d'énergie d'un atome
- C205 - Savoir reconnaître un niveau fondamental, excité ou ionisé
- C206 – Savoir calculer l'énergie ou la longueur d'onde d'une transition  $|\Delta E| = hc/\lambda$  (J)
- C207 – Connaître et savoir utiliser la formule de Ritz-Rydberg :  $1/\lambda = RZ^2|(1/n^2 - 1/p^2)|$  (avec  $p > n$ ).

### EXERCICE 1

On utilise les lampes à vapeur de sodium pour éclairer des tunnels routiers. Ces lampes contiennent de la vapeur de sodium à très faible pression. Cette vapeur est excitée par un faisceau d'électrons qui traverse le tube. Les atomes de sodium absorbent l'énergie des électrons. L'énergie est restituée lors du retour à l'état fondamental sous forme de radiations lumineuses. Les lampes à vapeur de sodium émettent surtout de la lumière jaune.

- 1) L'analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium révèle la présence de raies de longueur d'onde  $\lambda$  bien définie.

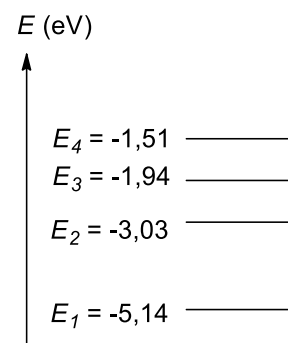


- a) Quelles sont les longueurs d'onde des raies appartenant au domaine du visible ? au domaine des ultraviolets ? au domaine de l'infrarouge ?
- b) S'agit-il d'une lumière polychromatique ou monochromatique ?

- 2) On donne ci-contre le diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de sodium.

On considère la raie jaune du doublet du sodium de longueur d'onde  $\lambda = 589,0 \text{ nm}$ .

Calculer la variation d'énergie  $|\Delta E|$  (en joule, puis en eV) qui correspond à l'émission de cette radiation, puis indiquer par une flèche sur le diagramme la transition correspondante.



## EXERCICE 2

- 1) Calculer l'énergie de l'atome d'hydrogène dans ses différents états d'énergie possibles  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots, \infty$  (en eV et en Joule).
- 2) Représenter schématiquement le diagramme des niveaux d'énergie de cet atome. Indiquer les différents niveaux.
- 3) Que signifie l'expression « l'atome est à l'état fondamental » ? Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental ?
- 4) Après les avoir représentés sur le diagramme, déterminer les domaines électromagnétiques d'existence des trois premières séries de raies du spectre d'émission de l'atome H (Lyman  $n_1 = 1$ , Balmer  $n_2 = 2$ , Paschen  $n_3 = 3$ ). Y a-t-il recouvrement de ces domaines ?
- 5) Une des raies du spectre d'émission de l'atome  $^1\text{H}$  a une longueur d'onde de 486,2 nm. A quelle transition correspond-elle ?

Constante de Rydberg pour l'Hydrogène  $R_H = 1,09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

## EXERCICE 3

Une des raies spectrales de l'ion  $^4\text{Be}^{3+}$  a une longueur d'onde de 253,4 nm pour une transition électronique qui part du niveau  $n = 5$ .

- 1) De quelle transition s'agit-il ?
- 2) Lors d'une désexcitation de l'ion  $^4\text{Be}^{3+}$ , l'électron passe du niveau d'énergie  $n = 4$  au niveau d'énergie  $n = 2$ .
  - a- Quelle est la longueur d'onde du rayonnement émis ?
  - b- Quelle est l'énergie des photons émis ?

## EXERCICE 4

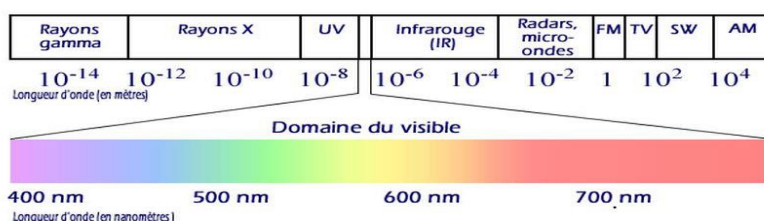
- 1) Donner pour le lithium ( $Z=3$ ) et l'hélium ( $Z=2$ ) les ions hydrogénoïdes correspondants.
- 2) Définir l'énergie d'ionisation.
- 3) Calculer l'énergie d'ionisation pour l'ion hydrogénoïde du lithium. L'exprimer en eV puis en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .
- 4) Comparer l'énergie d'ionisation de l'hydrogénoïde du lithium à celle de l'hydrogène ; justifier l'ordre relatif.

### Données :

Constante de Rydberg pour l'Hydrogène  $R_H = 1,09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

$R_\infty = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$      $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$      $\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$     Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

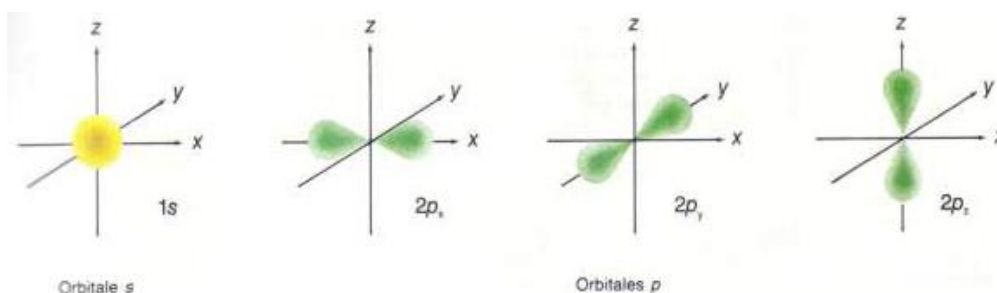


# TD N°3 NOMBRES QUANTIQUES ET ORBITALES ATOMIQUES

## Compétences attendues :

- C301 – Connaître la définition d'une orbitale atomique
- C302 – Connaître la signification et les valeurs des 4 nombres quantiques ;  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$
- C303 – Savoir représenter les orbitales  $s$  et  $p$
- C304 – Connaître le principe d'exclusion de Pauli
- C305 – Savoir représenter un diagramme d'énergie des orbitales atomiques d'un atome

|         |              |                         |
|---------|--------------|-------------------------|
| $l = 0$ | orbitale $s$ | sphérique               |
| $l = 1$ | orbitale $p$ | « haltère »             |
| $l = 2$ | orbitale $d$ | « haltères croisés »    |
| $l = 3$ | orbitale $f$ | Multilobées (complexes) |



## EXERCICE 1

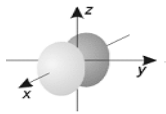
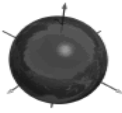

- 1) Chaque orbitale atomique est définie par un triplet  $(n, l, m_l)$  unique de nombres quantiques. Déterminer les différentes valeurs possibles de  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  pour les quatre premiers nombres quantiques  $n$ , en remplissant le tableau ci-dessous :

| n | l<br>$0 \leq l \leq n-1$ | $m_l$<br>$-l \leq m_l \leq +l$ | Orbitales Atomiques                       |
|---|--------------------------|--------------------------------|---|
|   |                          |                                | Notation et nombre d'O.A. par sous-couche |
| 1 | 0                        | 0                              | <i>1s</i>                                 |
| 2 |                          |                                |   |
|   |                          |                                |   |
| 3 |                          |                                |   |
|   |                          |                                |   |
|   |                          |                                |   |
| 4 |                          |                                |   |
|   |                          |                                |   |
|   |                          |                                |   |
|   |                          |                                |   |

- 2) Donner l'expression de l'énergie pour un atome polyélectronique.
- 3) Représenter sur un diagramme d'énergie les orbitales des couches 1, 2 et 3 ( $n=1$ ,  $n=2$  et  $n=3$ ).

## EXERCICE 2

Remplir le tableau ci-dessous :

| Orbitale  | $n$ | $l$ |
|---|-----|-----|
| $2p_z$  |     |     |
| $4f_{z^3}$  |     |     |
| $5d_{xz}$   |     |     |
| $3s$  |     |     |
|    | 2   |     |
|   | 2   |     |
|  | 4   |     |

## EXERCICE 3

- 1) Donner le nom des sous couches des orbitales définies par les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  suivants puis les placer sur un diagramme d'énergie.  
  
(3, 0, 0) ; (2, 1, 0) ; (1, 0, 0) ; (2, 1, -1) ; (2, 0, 0) ; (2, 1, 1)
- 2) Les orbitales atomiques sont définies par trois nombres quantique mais les électrons d'un atome ont besoin pour être décrit d'un quatrième nombre quantique. Quel nombre quantique caractérise l'électron ? quelles valeurs peut-il prendre.
- 3) Compléter le diagramme d'énergie dessiné en représentant les électrons définis par les quatre nombres quantiques suivants ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ ) :  
  
(2, 1, 0, +1/2) ; (1, 0, 0, -1/2) ; (1, 0, 0, +1/2) ; (2, 0, 0, -1/2) ; (2, 0, 0, +1/2)
- 4) Quels sont les niveaux d'énergie dégénérés ?



#### EXERCICE 4

Indiquer, si pour deux électrons appariés d'un même atome, les séries suivantes de nombres quantiques ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ ) sont possibles et donner, si elle existe l'orbitale atomique contenant ces deux électrons.

(4, 2, -1, 1/2) et (4, 2, 1, -1/2) ;

(3, 3, 0, 1/2) et (3, 3, 0, -1/2);

(4, 1, -1, 1/2) et (4, 1, -1, -1/2) ;

#### EXERCICE 5

Combien d'électrons peuvent accepter les OA de type 5s, 4d, 3p ?

-----

# TD N°4 CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES

## Compétences attendues :

- C401 - Connaître l'ordre de remplissage des orbitales atomiques d'un atome suivant Klechkowski
- C402 - Savoir que pour les atomes possédant un  $Z > 20$  on remplit les OA suivant Klechkowski puis on les « range » selon l'ordre croissant de «  $n$  » (principe d'Aufbau)
- C403 - Savoir écrire la configuration électronique d'un atome ou d'un ion
- C404- Savoir reconnaître les électrons de valence d'un atome et savoir écrire sa configuration externe
- C405- Connaître la règle de Hund
- C406- Savoir placer les électrons d'un atome sur un diagramme d'énergie
- C407- Savoir que les orbitales d pleines ou semi-pleines sont stabilisées ce qui peut entraîner la modification du remplissage des orbitales externes (exceptions).
- C408- Savoir reconnaître un atome diamagnétique et paramagnétique

## EXERCICE 1

Selon la règle empirique de Klechkowski les sous-couches se remplissent par ordre d'énergie croissante ce qui revient à remplir par valeur croissante de  $n+l$ . Pour deux valeurs égales, la sous-couche de plus petit  $n$  se remplit en premier.

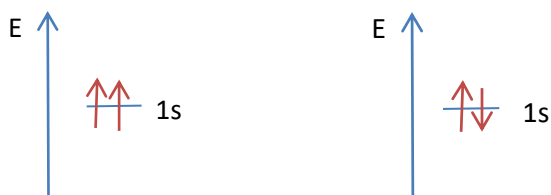
Remplir le tableau de valeur  $n + l$ , puis Indiquer par des flèches l'ordre de remplissage des sous-couches, puis compléter et représenter la règle de Klechkowski sur le tableau suivant.

| $n + l$ | $l = 0$ | $l = 1$ | $l = 2$ | $l = 3$ |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| $n = 1$ |         |         |         |         |
| $n = 2$ |         |         |         |         |
| $n = 3$ |         |         |         |         |
| $n = 4$ |         |         |         |         |
| $n = 5$ |         |         |         |         |
| $n = 6$ |         |         |         |         |

| Notation sous couche | $l = 0$ | $l = 1$ | $l = 2$ | $l = 3$ |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|
| $n = 1$              | 1s      |         |         |         |
| $n = 2$              |         |         |         |         |
| $n = 3$              |         |         |         |         |
| $n = 4$              |         |         |         |         |
| $n = 5$              |         |         |         |         |
| $n = 6$              |         |         |         | 6f      |

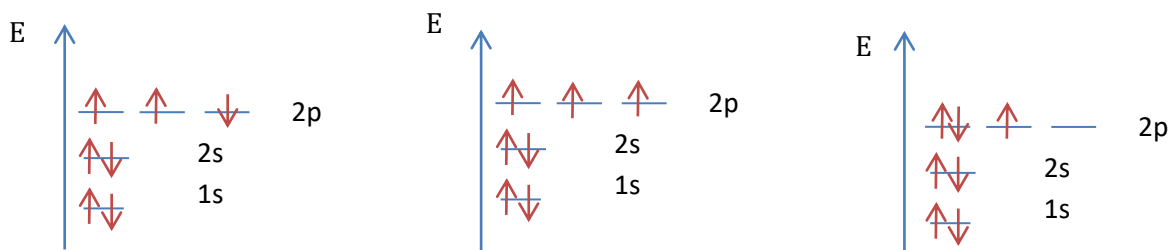
## EXERCICE 2

En utilisant le principe d'exclusion de Pauli, déterminer le diagramme d'énergie correct pour l'hélium  ${}_2\text{He}$  :



### EXERCICE 3

Selon la règle de Hund quelle est la représentation correcte du diagramme d'énergie de l'azote  ${}_7\text{N}$  :



### EXERCICE 4

- Donner la configuration électronique des atomes suivants et préciser pour chaque atome les électrons de valence.

${}_3\text{Li}$ ,  ${}_5\text{B}$ ,  ${}_{10}\text{Ne}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{20}\text{Ca}$

- Représenter, sur un diagramme d'énergie, les niveaux d'énergie correspondants aux configurations des atomes suivants et préciser si l'atome est diamagnétique ou paramagnétique.

${}_3\text{Li}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{20}\text{Ca}$

### EXERCICE 5

- Donner l'ordre de remplissage des orbitales selon la règle de Klechkowski pour l'atome de scandium,  ${}_{21}\text{Sc}$  puis sa configuration électronique en appliquant le principe d'Aufbau :
- Donner la configuration électronique des atomes suivants, indiquer leur couche de valence.

${}_{22}\text{Ti}$ ,  ${}_{34}\text{Se}$ ,  ${}_{29}\text{Cu}$ ,  ${}_{24}\text{Cr}$

- Représenter, sur un diagramme, les niveaux d'énergie correspondants aux configurations externes (couche de valence) et préciser si l'atome est diamagnétique ou paramagnétique.

### EXERCICE 6

Remplir le tableau ci-dessous :

| Ion                     | Configuration électronique de l'atome neutre | Configuration électronique de l'ion |
|-------------------------|--|-------------------------------------|
| ${}_{15}\text{P}^{5+}$  |  |                                     |
| ${}_{17}\text{Cl}^{-}$  |  |                                     |
| ${}_{25}\text{Mn}^{4+}$ |  |                                     |
| ${}_{30}\text{Zn}^{2+}$ |  |                                     |
| ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$ |  |                                     |
| ${}_{24}\text{Cr}^{6+}$ |  |                                     |
| ${}_{29}\text{Cu}^{+}$  |  |                                     |

## TD N°5 APPROXIMATION DE SLATER

### Compétences attendues :

C501 – Connaître la définition et savoir calculer la charge nucléaire effective ( $Z^*$ ) d'un atome

C502 – Connaître la définition et savoir utiliser les coefficients d'écran de Slater ( $Z^* = Z - \sigma$ )

C503- Savoir écrire la configuration électronique d'un atome ou d'un ion en regroupant les OA dans les groupes de Slater

C504- Connaître la définition de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique

C505- Savoir calculer l'énergie d'un atome ou d'un ion par la méthode de Slater

$$E_{n,l} = -\frac{13,6Z^{*2}}{n^{*2}}$$

Coefficients d'écran

|          | 1s   | (2s, 2p) | (3s, 3p) | 3d   | (4s, 4p) |
|----------|------|----------|----------|------|----------|
| 1s       | 0,31 |          |          |      |          |
| (2s, 2p) | 0,85 | 0,35     |          |      |          |
| (3s, 3p) | 1    | 0,85     | 0,35     |      |          |
| 3d       | 1    | 1        | 1        | 0,35 |          |
| (4s, 4p) | 1    | 1        | 0,85     | 0,85 | 0,35     |

| n  | 1 | 2 | 3 | 4   |
|----|---|---|---|-----|
| n* | 1 | 2 | 3 | 3,7 |

### EXERCICE 1

- Donner la configuration électronique de l'azote,  ${}_7\text{N}$  en faisant apparaître les groupes de Slater.
- Calculer la charge nucléaire effective  $Z^*$  ressentie par les électrons de la couche externe de l'azote (électrons de valence).
- Calculer l'énergie totale de l'atome d'azote.

### EXERCICE 2

- Calculer les énergies de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> ionisation pour le  ${}_{11}\text{Na}$  et le  ${}_{12}\text{Mg}$ .
- Commenter les résultats obtenus et comparer aux valeurs expérimentales.

|                    | $EI_1$ expérimental | $EI_2$ expérimental |
|--------------------|---------------------|---------------------|
| ${}_{11}\text{Na}$ | 5,1 eV              | 47,3 eV             |
| ${}_{12}\text{Mg}$ | 7,6 eV              | 15,0 eV             |

### EXERCICE 3

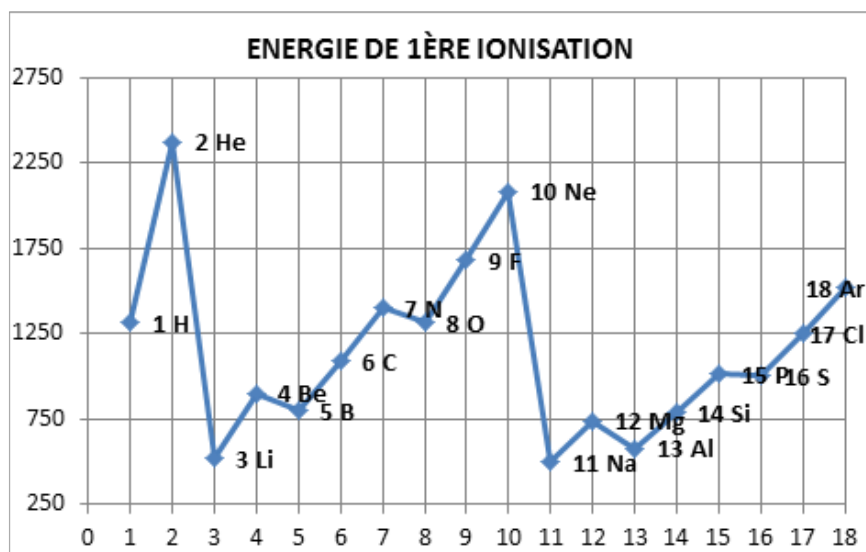
Calculer l'affinité électronique du brome  ${}_{35}\text{Br}$ .





#### EXERCICE 4

Le diagramme ci-dessous représente l'énergie de première ionisation (en  $\text{KJ mol}^{-1}$ ) fonction du numéro atomique (Z) pour les 18 premiers éléments du tableau périodique :



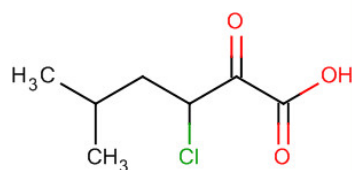
- 1) Comment évolue EI1 dans une période ? dans un groupe ?
- 2) Expliquer les valeurs élevées des EI1 pour l'hélium, le néon et l'argon.
- 3) Expliquer les valeurs basses des EI1 pour le lithium et le sodium.

#### EXERCICE 5

- 1) Classer les éléments suivants par électronégativité croissante.

C, F, Cl, Si, O

- 2) Indiquer les liaisons polarisées sur la molécule suivante à partir de l'électronégativité des atomes.



- 3) Classer du plus petit au plus grand (rayon atomique croissant) les atomes suivants :

Rb, S, Al, Na, Ar, P, Cl

Dans le sel chlorure de sodium quel est l'ion le plus petit ?

# TD N°7 STRUCTURES DE LEWIS

## Compétences attendues :

- C701 - Connaître la règle de l'octet (et du duet)
- C702- Connaître l'expansion de la règle de l'octet (3<sup>ème</sup> période, hypervalence)
- C703- Savoir représenter la structure de Lewis d'une molécule ou d'un ion moléculaire
- C704- Savoir calculer la charge formelle d'un atome ; charge = nbr d'e<sup>-</sup> de valence – 2 x nbr de doublets libres – nbr de liaisons
- C705- Connaître la définition de la mésomérie et savoir représenter les différentes formes mésomère d'une molécule ou d'un ion moléculaire

## Règles de construction d'une structure de Lewis

- 1- Compter le nombre total d'électrons de valence. Dans le cas d'un ion on doit soustraire sa charge. ( $n = \sum e^- \text{ de valence} - \text{charge de l'ion}$ ). En déduire le nombre de paires d'électrons.

$$Nd = \frac{\sum \text{tous les } e^- \text{ valences} - \text{charge de l'ion}}{2}$$

- 2- Relier l'atome central aux atomes qui l'entourent par une liaison simple (1 liaison = 1 paire d'électrons)

Compter le nombre de paires d'électrons restant.

- 3- Ajouter les électrons restants sous forme de doublets (2 électrons) en les répartissant :
  - D'abord, sur les atomes terminaux (sauf l'hydrogène).
  - Ensuite sur l'atome central.
- 4- Représenter les éventuelles liaisons multiples, en respectant la règle de l'octet pour les atomes de la 2<sup>ème</sup> période : C, O, N, F.
- 5- Calculer les charges formelles des différents atomes

La structure la plus stable est celle qui présente le moins de charges formelles.

## EXERCICE 1

- 1) Etablir les structures de Lewis des molécules suivantes et préciser la valence de l'atome central.

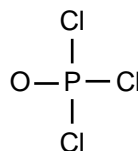
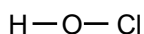
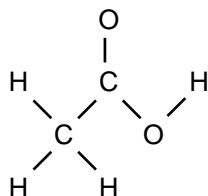


- 2) Etablir les structures de Lewis des molécules ou ions suivante en calculant les charges formelles dans chaque cas.



## EXERCICE 2

Compléter les schémas de Lewis ci-dessous sachant qu'il ne manque que des doublets, des liaisons (double liaison).





### EXERCICE 3

- a) Déterminer toutes les structures de Lewis possibles (formes mésomères) des ions suivants : hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , chlorite  $\text{ClO}_2^-$ , chlorate  $\text{ClO}_3^-$ , et perchlorate  $\text{ClO}_4^-$ .
- b) Représenter, dans chaque cas, l'hybride de résonance.

### EXERCICE 4

L'oxygène est divalent alors que le soufre, qui possède une couche de valence isoélectronique, présente des valences multiples.

- a) Expliquer cette différence.
- b) Donner la structure de Lewis de l'ozone,  $\text{O}_3$  et du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ .

## TD N°8 THEORIE VSEPR

### Compétences attendues :

- C801 – Savoir représenter le schéma de Lewis d'une molécule (ou d'un ion moléculaire)
- C802 – Savoir écrire la formule  $AX_mE_n$  pour une molécule
- C803 – Savoir déduire de la formule  $AX_mE_n$  la géométrie d'une molécule et connaître le nom de cette géométrie lorsque  $m+n \leq 6$
- C804 – Savoir dessiner en perspective toute les géométries avec  $m+n \leq 6$

### Géométrie VSEPR

### $AX_mE_n$

A : atome central

X : atome lié à A

m : nombre d'atomes X lié à A

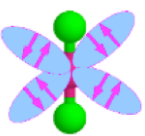
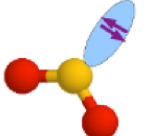
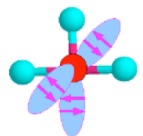
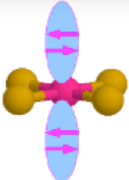
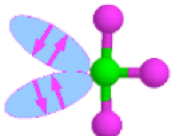
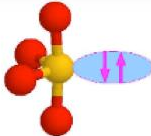
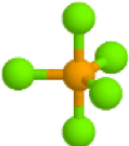

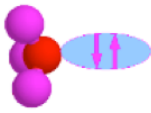
E : doublet libre autour de A

n : nombre de doublets libres autour de A

$n = \frac{1}{2} (\text{nbr d'e}^- \text{ de valence de l'atome A} - \text{nbr d'e}^- \text{ pour compléter la couche de valence de X} - \text{charge})$

### EXERCICE 1

Attribuer son type moléculaire à chacune des représentations spatiales suivantes. Préciser les angles des liaisons.

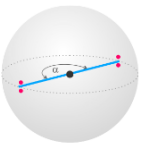
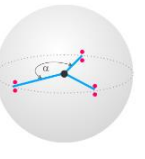
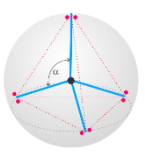
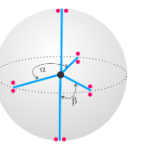
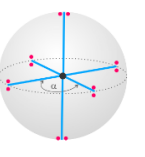
|  |  |  |
|--|--|--|
| <br>A : | <br>B : | <br>C : |
| <br>D : | <br>E : | <br>F : |
| <br>G : | <br>H : | <br>I : |

## EXERCICE 2

Déterminer la géométrie des molécules suivantes en appliquant le modèle des répulsions VSEPR :

- 1) Indiquer le type  $AX_mE_n$  et la géométrie moléculaire des molécules puis les placer dans le tableau ci-dessous.
- 2) Représenter ces molécules en précisant les angles de liaisons théoriques au sein de ces molécules

$PCl_4^+$ ,  $BCl_3$ ,  $SF_6$ ,  $I_3^-$ ,  $NF_3$ ,  $H_2O$ ,  $NO_2^-$ ,  $PCl_5$ ,  $CO_2$ ,  $BrF_3$ ,  $XeF_4$ ,  $IF_5$ ,  $SeF_4$ .

| m + n  | m | n | type      | Géométrie                       | exemple |
|--|---|---|-----------|---------------------------------|---------|
| <br>2   | 2 | 0 | $AX_2$    | Linéaire                        |         |
| <br>3  | 3 | 0 | $AX_3$    | Triangulaire                    |         |
|  | 2 | 1 | $AX_2E_1$ | Coudée                          |         |
| <br>4 | 4 | 0 | $AX_4$    | Tétraédrique                    |         |
|  | 3 | 1 | $AX_3E_1$ | Pyramide à base triangulaire    |         |
|  | 2 | 2 | $AX_2E_2$ | Coudée                          |         |
| <br>5 | 5 | 0 | $AX_5$    | Bipyramide à base triangulaire  |         |
|  | 4 | 1 | $AX_4E_1$ | Tétraèdre irrégulier ou bascule |         |
|  | 3 | 2 | $AX_3E_2$ | Forme T                         |         |
|  | 2 | 3 | $AX_2E_3$ | Linéaire                        |         |
| <br>6 | 6 | 0 | $AX_6$    | Octaédrique                     |         |
|  | 5 | 1 | $AX_5E_1$ | Pyramide à base carré           |         |
|  | 4 | 2 | $AX_4E_2$ | Plan carré                      |         |

## EXERCICE 3

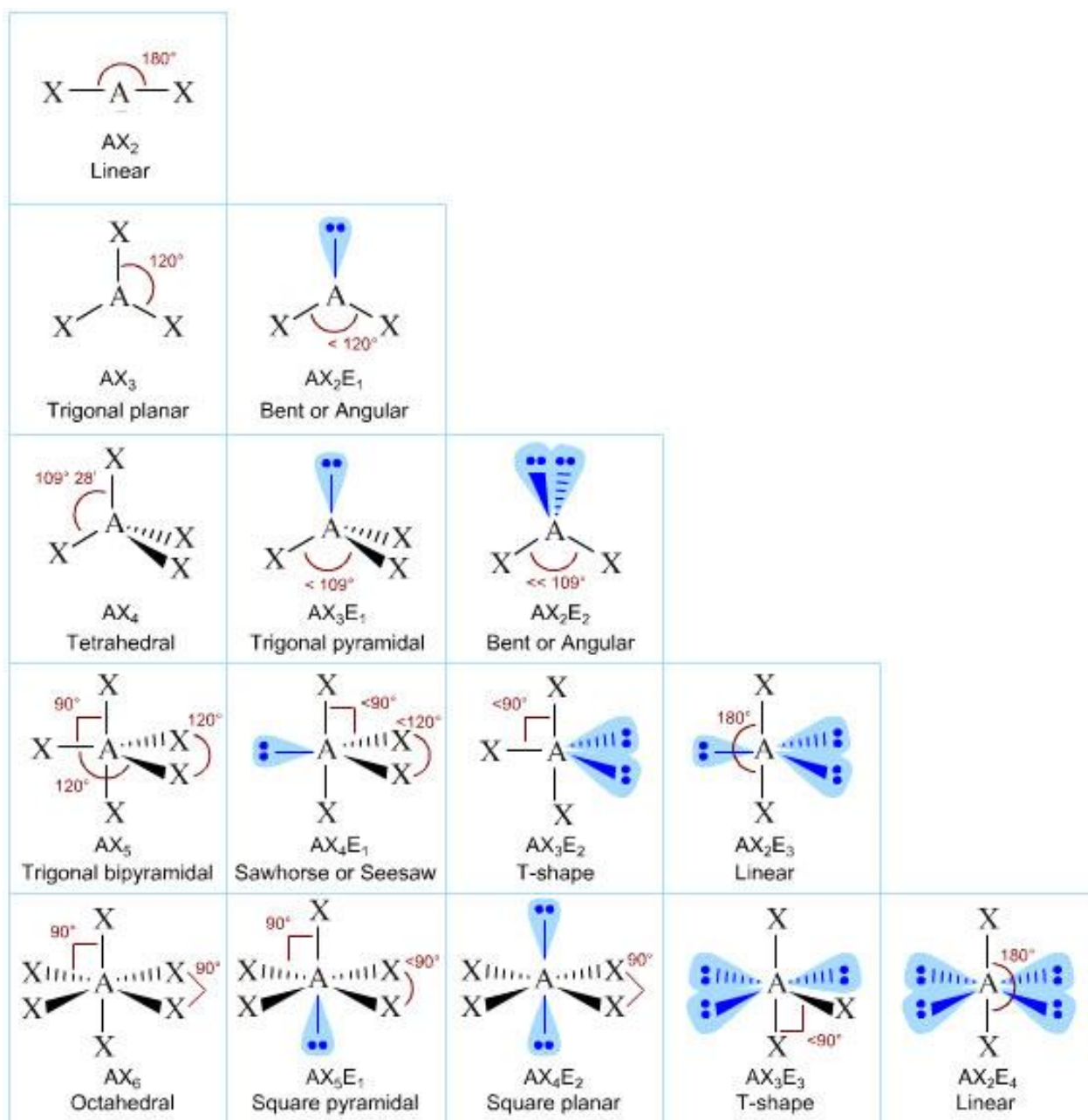
Dans le méthane  $CH_4$ , l'angle  $HCH$  mesuré est de  $109,3^\circ$  tandis que dans l'ammoniac  $NH_3$  l'angle  $HNH$  est de  $107,3^\circ$  et que dans l'eau  $H_2O$  l'angle  $HOH$  est de  $104,5^\circ$ . Expliquer ce résultat.

## EXERCICE 4

Les molécules  $AH_3$  où  $A=N, P$  et  $As$  forment des arrangements pyramidaux à base triangulaire.

- Justifier la géométrie des arrangements  $AH_3$ .
- L'angle  $H-A-H$  dans  $AH_3$  dépend de la nature de l'atome central  $A$  (Cf tableau ci-dessous). Justifier les variations angulaires  $H-A-H$  observées en fonction de la nature de  $X$ .

| A          | N   | P     | As    |
|------------|-----|-------|-------|
| H-A-H /deg | 107 | 93,83 | 91,58 |



## TD N°9 MOMENTS DIPOLAIRES

### Compétences attendues :

C901 – Savoir représenter en perspective une molécule (ou un ion moléculaire) et connaître les angles de liaison théoriques

C902 – Savoir donner la direction et le sens du moment dipolaire d'une liaison en fonction des électronégativités des atomes. Moment dipolaire  $A^{\delta+} \leftarrow X^{\delta-}$  (convention IUPAC)

C903- Savoir donner la direction et le sens du moment dipolaire d'une molécule

C904 – Savoir si une molécule est polaire ou apolaire en fonction de son moment dipolaire

C905- Savoir calculer les charges partielles des atomes et le % d'ionicté d'une liaison


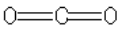
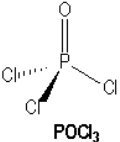
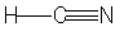
Le Debye (noté D) est le moment dipolaire d'un dipôle constitué de deux charges  $q +$  et  $q -$  de  $1,6 \cdot 10^{-19}C$ , situées à une distance,  $d = 10^{-10}m$ , l'une de l'autre.

$1D = 3,3 \cdot 10^{-30} C.m$ .

Å : angström,  $1\text{Å} = 10^{-10}m$

### EXERCICE 1

- 1) Définir le moment dipolaire d'une molécule  $A-X$  avec  $\chi_X > \chi_A$ . Le représenter sur un schéma en faisant apparaître la charge  $q=\delta e$ .
- 2) Pour chaque molécule du tableau représenter les moments dipolaires des liaisons, le moment dipolaire de la molécule et préciser si la molécule est polaire ou apolaire.

| Molécule/ions moléculaire   | Moment dipolaire des liaisons | Moment dipolaire de la molécule | Polaire/apolaire |
|---|-------------------------------|---------------------------------|------------------|
| <br><chem>SO2</chem>   |                               |                                 |                  |
| <br><chem>CO2</chem>   |                               |                                 |                  |
| <br><chem>POCl3</chem> |                               |                                 |                  |
| <br><chem>HCN</chem>   |                               |                                 |                  |

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| <br>$\text{BCl}_3$  |  |  |  |
| <br>$\text{PCl}_5$  |  |  |  |
| <br>$\text{NH}_4^+$ |  |  |  |
| <br>$\text{XeOF}_4$ |  |  |  |

## EXERCICE 2

Le moment dipolaire mesuré du fluorure d'hydrogène HF est de 1,82 D (Debye).

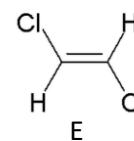
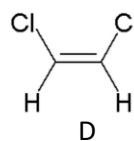
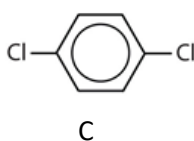
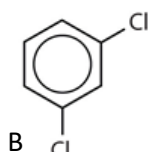
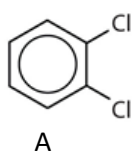
- 1) Quelle est la valeur algébrique des charges partielles  $\delta$  localisée sur H et F. Quelle est le pourcentage d'ionicté de la liaison HF ?
- 2) Calculer le pourcentage d'ionicté de la liaison H-X des halogénures d'hydrogène HX et commenter sa variation quand X varie du fluor à l'iode.

| HX                    | HF   | HCl  | HBr  | HI   |
|-----------------------|------|------|------|------|
| d en Å                | 0,92 | 1,27 | 1,41 | 1,60 |
| Moment dipolaire en D | 1,82 | 1,07 | 0,79 | 0,38 |
| Pourcentage ionique   |      |      |      |      |

## EXERCICE 3

- 1) Parmi les cinq molécules suivantes, quelles sont les molécules apolaires ?

(On considérera  $\mu_{\text{C-H}}$  comme négligeable).



Ortho-dichlorobenzène    méta-dichlorobenzène    para-dichlorobenzène    Z-dichloroéthène    E-dichloroéthène

- 2) Représenter puis calculer le moment dipolaire de chaque molécule polaire, on prendra  $\mu_{\text{C-Cl}} = 1,7$  D

## TD N°10    ORBITALES MOLECULAIRES

### Connaissances attendues :

C1001 – Connaître la différence entre un recouvrement axial et latéral.

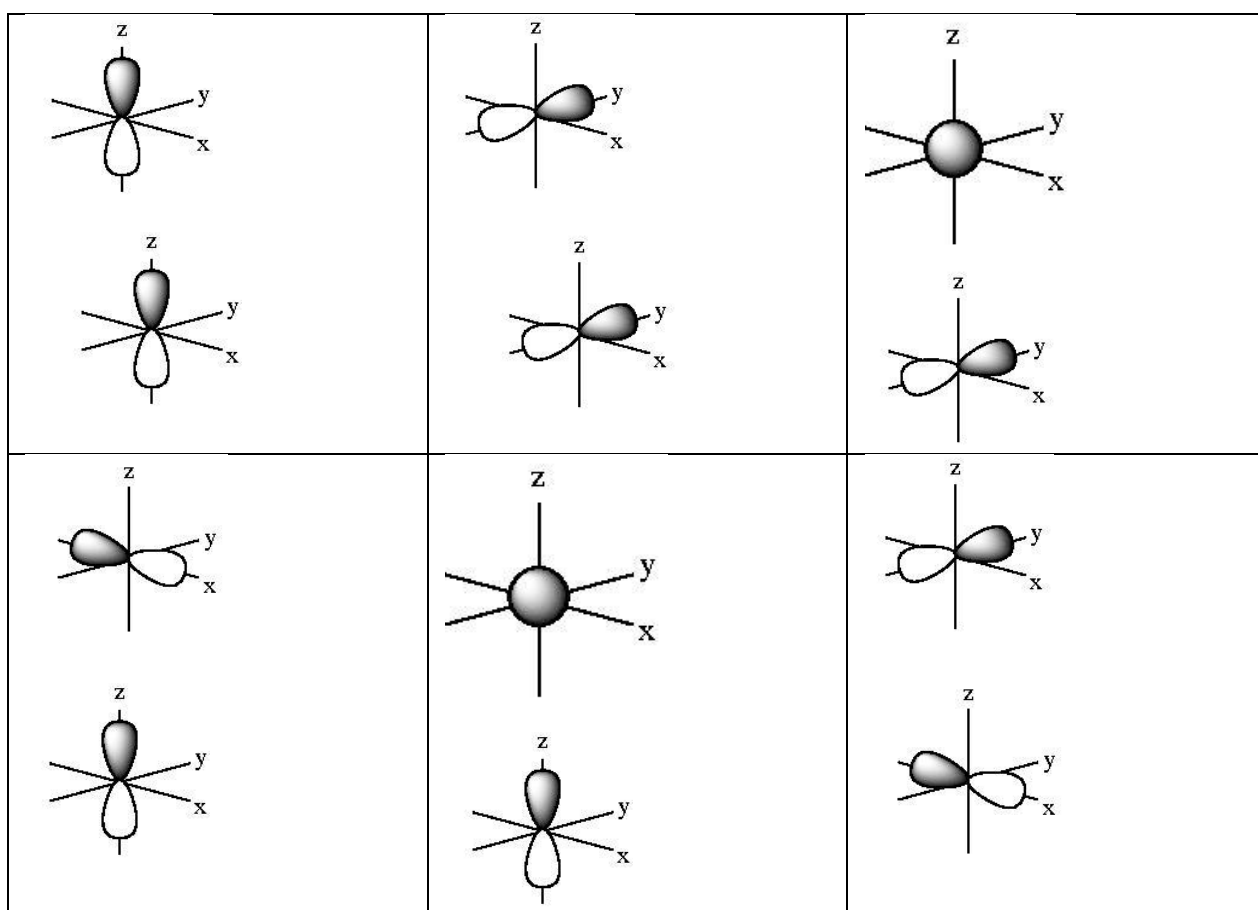
C1002 – Connaître les OMs de type  $\sigma$  et  $\pi$ .

C1003 – Connaître les conditions de recouvrement.

C1004 – Savoir calculer un indice de liaison.

### EXERCICE 1    Recouvrement

Pour chacune des situations suivantes dire si les orbitales atomiques se recouvrent ou non. Si oui dessiner l'orbitale moléculaire liante et l'orbitale moléculaire antiliante issue du recouvrement. Préciser la nature  $\sigma$  ou  $\pi$  des OM formées.



### EXERCICE 2

#### Diagramme d'orbitales moléculaires de $O_2$

- 1) Ecrire la configuration électronique de l'oxygène  ${}_8O$  en soulignant la couche de valence.
- 2) Donner la représentation de Lewis de  $O_2$ .
- 3) Combien d'OM va-t-on former avec la formation de la molécule d' $O_2$  ?

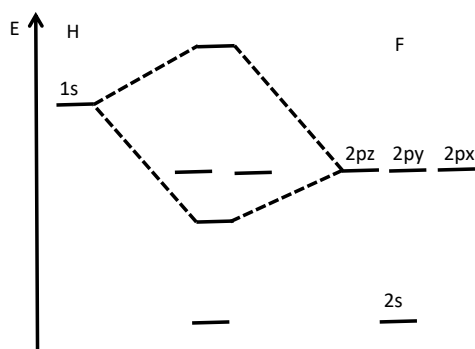
- 4) En appliquant le critère énergétique, indiquer quelles sont les OA susceptibles de participer à la formation des OM.
- 5) En appliquant les critères de symétrie (la liaison O-O est orientée selon Oz), donner les OA à partir desquelles on va former les OM en précisant si le recouvrement est axial ou latéral.
- 6) Nommer et représenter les différentes OM.
- 7) Proposer un diagramme des niveaux d'énergie relatifs des OA et des OM.
- 8) Donner la configuration électronique de la molécule  $O_2$ .
- 9) Déterminer l'indice de liaison de cette molécule et le comparer à celui obtenu pour la représentation de Lewis.
- 10) Caractériser le comportement du dioxygène dans un champ magnétique.
- 11) A partir du diagramme d'OM de la molécule  $O_2$ , déduire la configuration électronique des ions suivants ;  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ . Comment évoluent l'indice de liaison et la distance interatomique de ces ions.

**Données :** Energie des orbitales atomique (en eV)

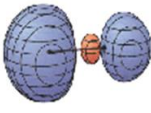
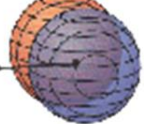
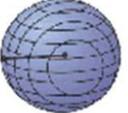
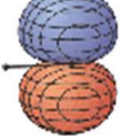

|     | $1s$ | $2s$  | $2p$  |
|-----|------|-------|-------|
| $O$ | -538 | -28,5 | -13,6 |

### EXERCICE 3 Diagramme d'orbitales moléculaires du fluorure d'hydrogène HF.

On considère la molécule de fluorure d'hydrogène HF dont le diagramme d'OM est reproduit ci-après.



- 1) Justifier l'allure du diagramme:
  - a) Nature des OA combinées.
  - b) Nature des recouvrements ( $\sigma$  ou  $\pi$ )
  - c) Nature des OM obtenues (liante, antiliante, non-liante)
- 2) Associer à chaque OM sa surface d'isodensité.

|         | A   | B   | C   | D   | E   |
|---------|---|---|---|---|---|
| Surface |  |  |  |  |  |
| OM      |   |   |   |   |   |

**Données :**  $E_{1s}(H) = -13,6$  eV,  $E_{2s}(F) = -40,1$  eV,  $E_{2p}(F) = -18,6$  eV



#### EXERCICE 4 Diagramme d'orbitales moléculaires de N<sub>2</sub>

- 1) Ecrire la configuration électronique de l'azote  ${}_7\text{N}$  en soulignant la couche de valence..
- 2) Combien d'OM va-t-on former?
- 3) En appliquant les critères énergétiques et de symétrie donner les OA susceptibles de participer à la formation des OM.
- 4) Nommer les OM construites.
- 5) Proposer un diagramme des niveaux d'énergie relatifs des OA et des OM. Donner la configuration électronique de N<sub>2</sub>.
- 6) Déterminer l'indice de liaison de cette molécule et le comparer à celui obtenu par la représentation de Lewis.
- 7) Caractériser le comportement du diazote dans un champ magnétique.

**Données :** Energie des orbitales atomique (en eV)

|          | <i>1s</i> | <i>2s</i> | <i>2p</i> |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>N</i> | -406      | -20,3     | -14,5     |