

Matériaux : de la chimie aux propriétés

Corrigé n°2 – 27 Février 2020

La structure atomique et le tableau périodique des éléments

Exercice 1

Répondez par vrai ou faux aux questions suivantes :

- | | Vrai | Faux |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. L'atome d'oxygène a 4 électrons sur son orbitale 3p.
<i>Faux : la configuration électronique de l'atome d'oxygène est $1s^2 2s^2 2p^4$. Les 4 électrons sont dans le niveau $n = 2$ et pas au $n = 3$.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 2. Selon la règle de Klechkowski, les orbitales 3d se remplissent avant les orbitales 4s. <i>Faux : Selon la règle de Klechkowski, les électrons occupent d'abord les orbitales dont le niveau d'énergie est le plus bas, donc les orbitales 4s se remplissent avant les orbitales 3d.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 3. Les alcalins sont le groupe d'atomes qui possèdent les plus faibles énergies d'ionisation. <i>Vrai : En extrayant un électron de la couche de valence, les alcalins se trouvent dans une configuration électronique comme les gaz nobles, qui est la plus stable. Donc l'énergie requise pour extraire cet électron est la plus faible.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 4. Des atomes appartenant à la même période ont tendance à former des ions de même charge. <i>Faux : des atomes appartenant au même groupe ont tendance à former des ions de même charge.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 5. A l'intérieur d'une période, l'électronégativité décroît généralement de gauche à droite. <i>Faux : L'électronégativité dans une période croît généralement de gauche à droite.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 6. Le numéro d'une période est égal au nombre quantique principal, n , des électrons de la couche de valence (exception palladium). <i>Vrai (mais un peu ambigu...): La couche de valence est par définition la couche avec le n plus élevé, et le tableau périodique est organisé par périodes définies par le nombre n. Ceci dit, dès</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

Matériaux : de la chimie aux propriétés

qu'on arrive aux métaux de transition, les électrons de valence seront constitués par les électrons ayant le n le plus élevé, plus les électrons de la couche d précédente incomplète (donc avec $n-1$). La question est donc un peu ambiguë et devrait être reformulée ! (Exception du Pd : il n'y a pas d'électrons dans l'orbitale $5s$, même si Pd appartient à la cinquième période. La configuration plus stable est $4d^{10}$ et non $5s^2 4d^8$).

7. Le rayon atomique et l'affinité électronique varient dans le même sens. *Faux : Le rayon atomique augmente de droite à gauche et de haut en bas par contre l'affinité électronique diminue de droite à gauche et de haut en bas, donc les deux ne varient pas dans le même sens.*

	X
--	---

8. Si on considère le potentiel de Lennard Jones, la distance d'équilibre entre deux atomes correspond au minimum d'énergie potentielle. *Vrai : dans ce cas, la force entre les deux est nulle, et le système est à l'équilibre.*

X	
---	--

Exercice 2 : Le principe de construction – les nombres quantiques

2a. Ecrivez la configuration électronique de l'état fondamental de chacun de ces atomes : (a) le chlore ; (b) le calcium ; (c) le chrome.

(a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

(b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

(c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

Le chrome est une exception aux principes de remplissage des orbitales que nous avons vu. La configuration demi-pleine des orbitales $3d$ est plus stable que celle $4s^2 3d^4$.

2b. Quelles valeurs des nombres quantiques n , l et m_l correspondent à l'orbitale

(a) $2p$ et (b) $5d$?

(a) $n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, +1$

(b) $n = 5, l = 2, m_l = -2, -1, 0, 1, 2$

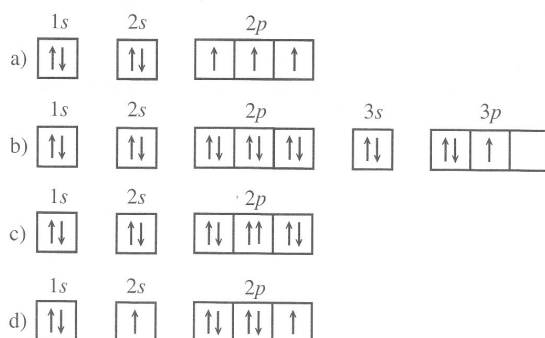
2c. Quels non-métaux de la deuxième période ont des électrons non appariés à l'état fondamental ?

Le carbone, l'azote, l'oxygène et le fluor ont des électrons non appariés (le néon, lui, a tous ses électrons appariés) et sont tous des non-métaux, qui est la catégorie plus

Matériaux : de la chimie aux propriétés

générale (par opposition aux métaux). Le fluor fait également partie de la colonne des halogènes, c'est généralement la désignation que l'on utilise le plus souvent pour les éléments F, Cl, Br, I.

2d. En appliquant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund, déterminez lesquelles des possibilités suivantes représentent la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental :



Permise ;	cases	quantiques
représentant la configuration de l'azote		
Non permise ; les spins des trois e ⁻ non appariés ne sont pas tous parallèles		
Non permise ; une orbitale 2p compte deux e ⁻ ayant des spins parallèles		
Non permise ; l'orbitale 2s ne compte pas deux e ⁻ alors que les orbitales 2p sont remplies		

Exercice 3: le tableau périodique

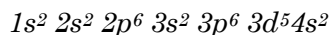
3a. La masse molaire du manganèse Mn est de 54.93 g/mol. Quelle est la masse d'un atome ?

Dans une mole de manganèse, il y a le nombre d'Avogadro atomes de manganèse, la masse d'un atome est donc donnée par :

$$m = \frac{M_n}{N_A} = \frac{54.93 \text{ g mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 9.12 \times 10^{-23} \text{ g}$$

3b. Sachant que le numéro atomique du manganèse est 25, quelle est sa structure électronique ? Aidez-vous du principe de Pauli et la règle de Hund.

Avec ses 25 électrons la structure électronique du manganèse est la suivante :



Selon la règle de Klechkowski, l'orbitale 4s² est à plus basse énergie que les 3d⁵.

3c. Sachant que l'oxygène a la structure électronique 1s² 2s² 2p⁴ et que le

principal isotope de l'oxygène possède autant de protons que de neutrons, quels sont son numéro atomique et sa masse molaire?

Le numéro atomique est donné par le nombre de protons contenus dans le noyau de l'atome, celui-ci est également équivalent au nombre d'électrons qui orbitent autour

Matériaux : de la chimie aux propriétés

du noyau d'un atome neutre. La structure électronique nous indique comment les électrons sont répartis dans les orbitales. Les exposants en donnent le nombre. On obtient donc pour l'oxygène :

$$Z = \text{Nombre } e^- = \Sigma_{\text{exposants}} = 2 + 2 + 4 = 8$$

L'oxygène contient donc 8 protons ainsi que 8 neutrons qui font l'essentiel de la masse de l'atome. Sachant que protons et neutrons ont une masse environ équivalente, la masse molaire se calcule comme suit :

$$M_n = 2 \cdot 8 \cdot 1.66 \times 10^{-24} \text{ g} \cdot 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 15.99 \text{ g mol}^{-1}$$

3d. Pourquoi l'énergie d'ionisation est-elle toujours positive ?

Pour former un cation à partir d'un atome neutre à l'état gazeux, il faut de l'énergie d'ionisation. C'est l'énergie qui doit être dépensée pour éliminer l'électron lié le plus faiblement d'un atome à l'état fondamental. L'électron doit être retiré de sa couche contre l'attraction électrostatique qu'il reçoit du noyau positif. Plus un électron est proche du noyau et plus sa charge nucléaire est élevée, il est donc plus difficile de retirer cet électron de la couche d'électrons.

Exercice 4 : Équation chimique

4a. Écrivez et équilibrez l'équation de la combustion d'octane C_8H_{18} , un important constituant de l'essence, en présence d'oxygène.

Les produits de la combustion sont le gaz carbonique et l'eau :
 $2 \text{C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{O}_2 \rightarrow 16 \text{CO}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$

4b. Quelle quantité d'oxygène, en moles, est consommée au cours de la combustion de $6.5 \times 10^4 \text{ mol}$ de C_8H_{18} ?

Pour brûler $6.5 \times 10^4 \text{ mol}$ d'octane on a besoin de $25/2 = 12.5$ fois plus d'oxygène, donc la quantité est donnée par : $6.5 \times 10^4 \text{ mol} \times 12.5 = 812500 \text{ mol}$

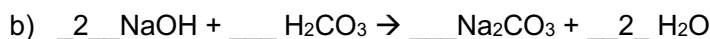
4c. A combien de litres d'oxygène, aux conditions standards, cette quantité correspond-elle ?

Les conditions standards sont une température de 298K (25°C !) et une pression de 1 bar = 0.9869 atm. En supposant que l'oxygène se comporte comme un gaz idéal, le volume est donné par :

Matériaux : de la chimie aux propriétés

$$V = \frac{812500 \text{ mol} \cdot 0.08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K mol}} \cdot 298 \text{K}}{0.9869 \text{ atm}} = 2.013 \times 10^7 \text{ L } (25^\circ\text{C}; 1\text{bar})$$

4d. Équilibrez les équations suivantes :



En cas de besoin, la méthode algébrique d'équilibrage est expliquée p. 101 du livre de Hill. On peut écrire:

$$\text{Na: } a = 2c$$

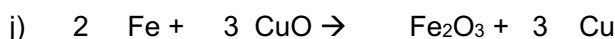
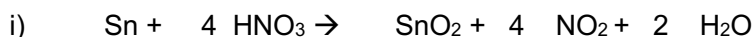
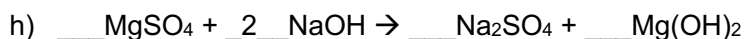
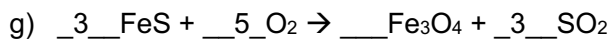
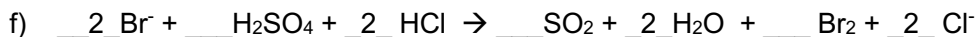
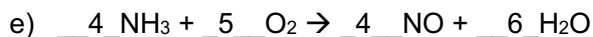
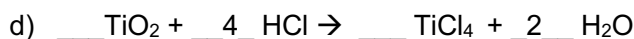
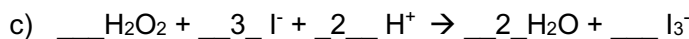
$$\text{O: } a + 3b = 3c + d$$

$$\text{H: } a + 2b = 2d$$

$$\text{C: } b = c$$

Il faut maintenant imposer une valeur à une des variables pour établir la relation entre les variables. On pose $a = 1$, donc $c = 1/2 = b$ et $d = 1$.

Les entiers sont nécessaires pour équilibrer une équation: $a=d=2$ et $b=c=1$.

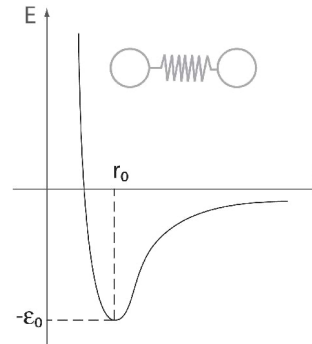


Exercice 5: énergie et forces interatomiques

L'énergie entre deux atomes peut être décrite par le potentiel de Lennard- Jones qui est donné par :

Matériaux : de la chimie aux propriétés

$$E = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



5a. La force exercée par l'atome qui est à une distance r , sur l'autre qui est à la position $r = 0$, est donnée par

$$F = - \frac{dE}{dr}$$

Trouvez l'expression de cette force, à partir de celle donnée pour l'énergie.

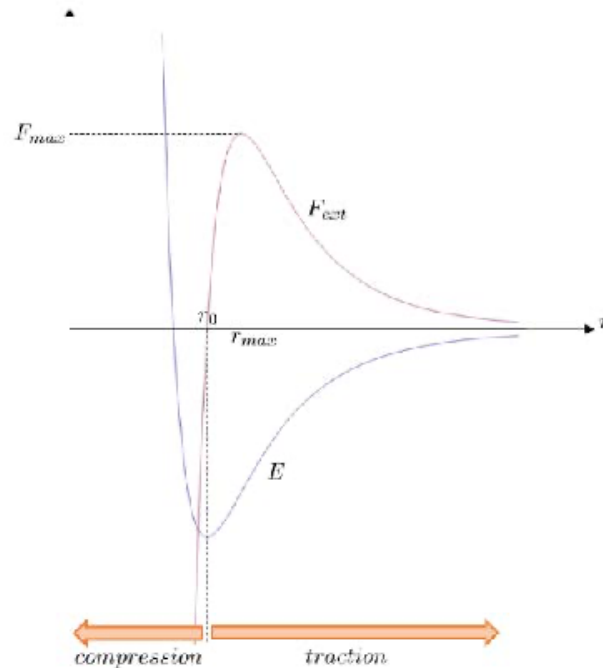
La force exercée entre deux atomes s'obtient par dérivation de l'énergie de liaison :

$$F(r) = - \frac{dE}{dr} = - \varepsilon_0 \left[-12 \left(\frac{r_0^{12}}{r^{13}} \right) + 12 \left(\frac{r_0^6}{r^7} \right) \right]$$

5b. A quelle valeur de r cette force est-elle nulle ? Pourquoi ? Dessinez la forme (approximative) de la force à exercer pour séparer les atomes en fonction de la position r .

La force est nulle pour $r=r_0$, comme on peut le trouver en posant $F(r)=0$. Cela correspond au minimum de l'énergie potentielle, puisque la force est la dérivée de l'énergie potentielle par rapport à r . Pour déplacer un atome par rapport à un autre, il faut donc appliquer une force extérieure F_{ext} de même amplitude que la force exercée entre deux atomes, mais de sens opposé, donc $F_{ext} = -F$

Matériaux : de la chimie aux propriétés



Pour éloigner les deux atomes il faut donc appliquer une force de traction ($F_{ext} > 0$), tandis que pour les rapprocher il faut appliquer une force de compression ($F_{ext} < 0$).

5c. Trouvez une expression de la distance r_{max} en fonction de r_0 où la force en traction est maximale. Indiquez sur la courbe la distance interatomique correspondant à cette force.

Pour trouver la force maximale en traction, il faut trouver le zéro de la dérivée de la force (F_{ext}) pour un $r_{ext} > r_0$. Cette distance correspond au point d'inflexion sur la courbe du potentiel de Lennard-Jones :

$$\frac{dF_{ext}}{dr} = 12 \varepsilon_0 \left[-13 \left(\frac{r_0^{12}}{r^{14}} \right) + 7 \left(\frac{r_0^6}{r^8} \right) \right] = \frac{12\varepsilon_0}{r_0^2} \left(\frac{r_0}{r} \right)^8 \left[-13 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + 7 \right]$$

qui s'annule pour :

$$r_{max} = \sqrt[6]{\frac{13}{7}} r_0$$