

UE CHIM101d
Examen (épreuve de type I) - Mercredi 11 mars 2020
Durée : 2h

Calculatrices autorisées uniquement pour effectuer des calculs. Documents interdits. Les parties sont indépendantes. Il est conseillé de lire l'ensemble du sujet d'abord.

Données pour tout le sujet (attention toutes les données ne sont pas utiles) :

$R_H = 1R_y = 13,6 \text{ eV}$; constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$;
 rayon de Bohr : $a_0 = 0,0529 \text{ nm}$; célérité de la lumière dans le vide : $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$;
 charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$; masse de l'électron : $m_e = 9,1096 \times 10^{-31} \text{ kg}$;
 $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$; Debye : $1D = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$
 $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{F}) = 9$; $Z(\text{S}) = 16$; $Z(\text{Cl}) = 17$; $Z(\text{Cs}) = 55$
 Electronégativités de Pauling : $\chi(\text{C}) = 2,55$; $\chi(\text{O}) = 3,44$; $\chi(\text{F}) = 4,0$; $\chi(\text{S}) = 2,58$;
 $\chi(\text{Cl}) = 3,0$; $\chi(\text{Cs}) = 0,79$.

		électron écranant j				
		1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p
électron écranant i	1s		0,30	0	0	0
	2s,2p		0,85	0,35	0	0
	3s,3p		1	0,85	0,35	0
	3d		1	1	1	0,35
	4s,4p		1	1	0,85	0,85

FIGURE 1 – Tableau des constantes d'écran σ_{ij} du modèle de Slater

1. Spectroscopie d'un système hydrogénoïde (*temps indicatif : 25 mn*) _____

- 1– Donner la définition d'un système hydrogénoïde.
- 2– Quel est l'hydrogénoïde associé à l'atome de carbone ${}_6\text{C}$?
- 3– Calculer l'énergie de l'état fondamental et des trois premiers états excités de cet ion hydrogénoïde.
- 4– Par quel processus physique l'électron peut-il passer de l'état fondamental à un état excité ? Donner l'équation représentant ce processus et définir *état fondamental*, *états excités* et *états discrets*.
- 5– Placer ces niveaux d'énergies sur un diagramme en faisant apparaître également le niveau d'énergie nulle.

- 6- A partir de son état fondamental, on souhaite exciter l'électron vers le niveau $n = 4$. Quelle est la longueur d'onde (en nm) du rayonnement nécessaire pour réaliser cette transition ? Représenter celle-ci sur le diagramme d'énergie.
- 7- Pourquoi et comment l'ion hydrogénoïde va-t-il revenir à l'état fondamental ? Donner l'équation qui représente ce processus.
- 8- Représenter, sur le diagramme énergétique, toutes les transitions de retour possible vers l'état fondamental. Calculer les longueurs d'onde associées à ces transitions (en nm avec une précision de deux chiffres significatifs). A partir de celles-ci, identifier les transitions sur le spectre de raies suivant :

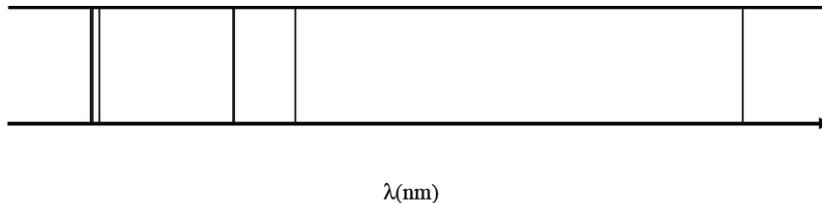


FIGURE 2 – spectre de raies à reproduire et compléter sur votre copie

- 9- On expose maintenant l'ion hydrogénoïde, initialement dans le second état excité, à deux rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde $\lambda_1 = 52,10$ nm et $\lambda_2 = 20,45$ nm.
 - a. Décrire et expliquer les processus possibles.
 - b. Calculer l'énergie nécessaire, E_I (eV), pour arracher l'électron se trouvant dans le niveau excité $n=3$.
 - c. Dans le cas d'une ionisation, calculer la vitesse de l'électron arraché ainsi que la valeur de sa longueur d'onde associée.

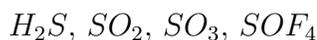
2. Classification périodique (*temps indicatif : 20 mn*) _____

- 1- Représenter schématiquement la classification périodique. Situer et nommer les principales familles des éléments.
- 2- Pourquoi les premières périodes de la classification ne contiennent-elles pas le même nombre d'éléments ?
- 3- Qu'est-ce qui caractérise la configuration électronique de la série des lanthanides (terres rares) ? Quel est le nombre d'éléments de cette série des lanthanides ?
- 4- a. Dans quelle colonne du tableau périodique, trouve-t-on les éléments ayant la plus faible énergie d'ionisation ?

b. Donner l'évolution de l'électronégativité dans la classification. Quel élément est le plus électronégatif?

3. Structure de Lewis et géométrie des molécules (*temps indicatif : 25 mn*) _____

- 1- a. Ecrire les structures de Lewis et les formes mésomères éventuelles des molécules suivantes où le soufre est l'atome central :



Préciser, lorsqu'elles existent, les charges formelles. *Indication : privilégier le respect de la règle de l'octet. Il n'y a pas de structure cyclique.*

b. Pour chacune des 4 molécules, donner la géométrie (VSEPR) la plus stable autour de S et donner une indication sur les angles éventuels.

c. Indiquer le cas échéant la direction du moment dipolaire.

- 2- On considère les halogénures : CsF, CsCl. Soit le tableau de données :

molécule	CsF	CsCl
longueur de la liaison (pm)	234	290
μ expérimental (D)	7,9	10, 5

a. Quelle serait la valeur du moment dipolaire μ_{ion} (en Debye) de chacune des molécules si la liaison était purement ionique ?

b. Les valeurs expérimentales des moments dipolaires sont différentes de μ_{ion} , quelle conclusion en tirez-vous ? Calculer le pourcentage ionique (caractère ionique partiel, c.i.p) de la liaison pour les deux molécules. Comment expliquer que ce pourcentage soit élevé ?

4. Modèle de Slater (*temps indicatif : 25 mn*) _____

- Exposer clairement la méthode de Slater pour calculer les énergies des atomes légers.
- Déterminer les énergies de première, deuxième et troisième ionisation de l'atome de magnésium (${}_{12}Mg$). (*Indications : écrire les trois premières "réactions" d'ionisation **successives** de Mg, la configuration électronique de Mg et des ions issus de Mg, et en déduire l'expression de chaque énergie d'ionisation, calculable par le modèle de Slater. Ne pas calculer l'énergie totale des espèces.*)
- En comparant les valeurs des énergies d'ionisation, en déduire quelle devrait être la forme ionique la plus stable.
- Placer sur un graphe ayant en échelle verticale l'énergie du système, l'énergie de l'atome de Magnésium et des divers ions étudiés. Décrire précisément le système correspondant au niveau 0 d'énergie.

5. Théorie quantique de la liaison : modèle OM-CLOA appliqué à la molécule de O_2 (temps indicatif : 25 mn)

Données : énergies des Orbitales Atomiques de l'oxygène
 $E(1s) = -538eV$; $E(2s) = -28,5eV$; $E(2p) = -13,6eV$.

On considère la molécule de dioxygène O_2 . On utilisera le choix d'axes de la figure 3.

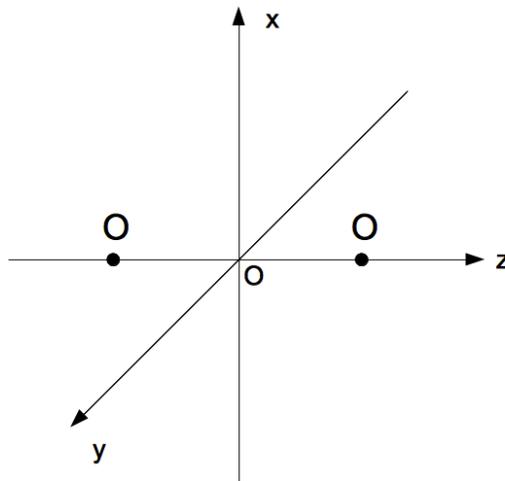


FIGURE 3 – Repère direct pour la molécule de dioxygène O_2 .

En annexe se trouve un diagramme vide d'OM de molécule diatomique homonucléaire, **à compléter et à rendre avec le reste de votre copie.**

- 1– Donnez la configuration fondamentale de l'atome d'oxygène. Quelles sont les OAs de valence ?
- 2– Quel(s) critère(s) servent à déterminer quelles OAs de chaque atome se combinent pour former des OM ?
- 3– Sur le diagramme d'OM fourni :
 - a. indiquez sur les axes, les énergies des OA¹ pour chaque niveau d'énergie des atomes d'oxygène.
 - b. indiquez pour chaque niveau d'énergie concernant O , la notation des OAs concernées.
 - c. indiquez pour chaque niveau d'énergie concernant O_2 , la notation de symétrie (σ , π , g, u, ainsi que liante, anti-liante) des OM concernées.

1. cf données

d. placez sur le diagramme, les électrons de valence des atomes O et ceux de la molécule de dioxygène O_2 dans sa configuration fondamentale.

- 4- Déduire du diagramme les configurations électroniques fondamentales (en omettant les OMs de coeur) de O_2 , O_2^+ et O_2^- .
- 5- En utilisant les résultats précédents, classez (en justifiant) par ordre croissant les trois espèces O_2 , O_2^+ et O_2^- concernant :
 - leur indice de liaison,
 - leur longueur de liaison,
 - leur énergie de dissociation.

Numéro d'anonymat :

ANNEXE : FEUILLE A RENDRE AVEC LA COPIE

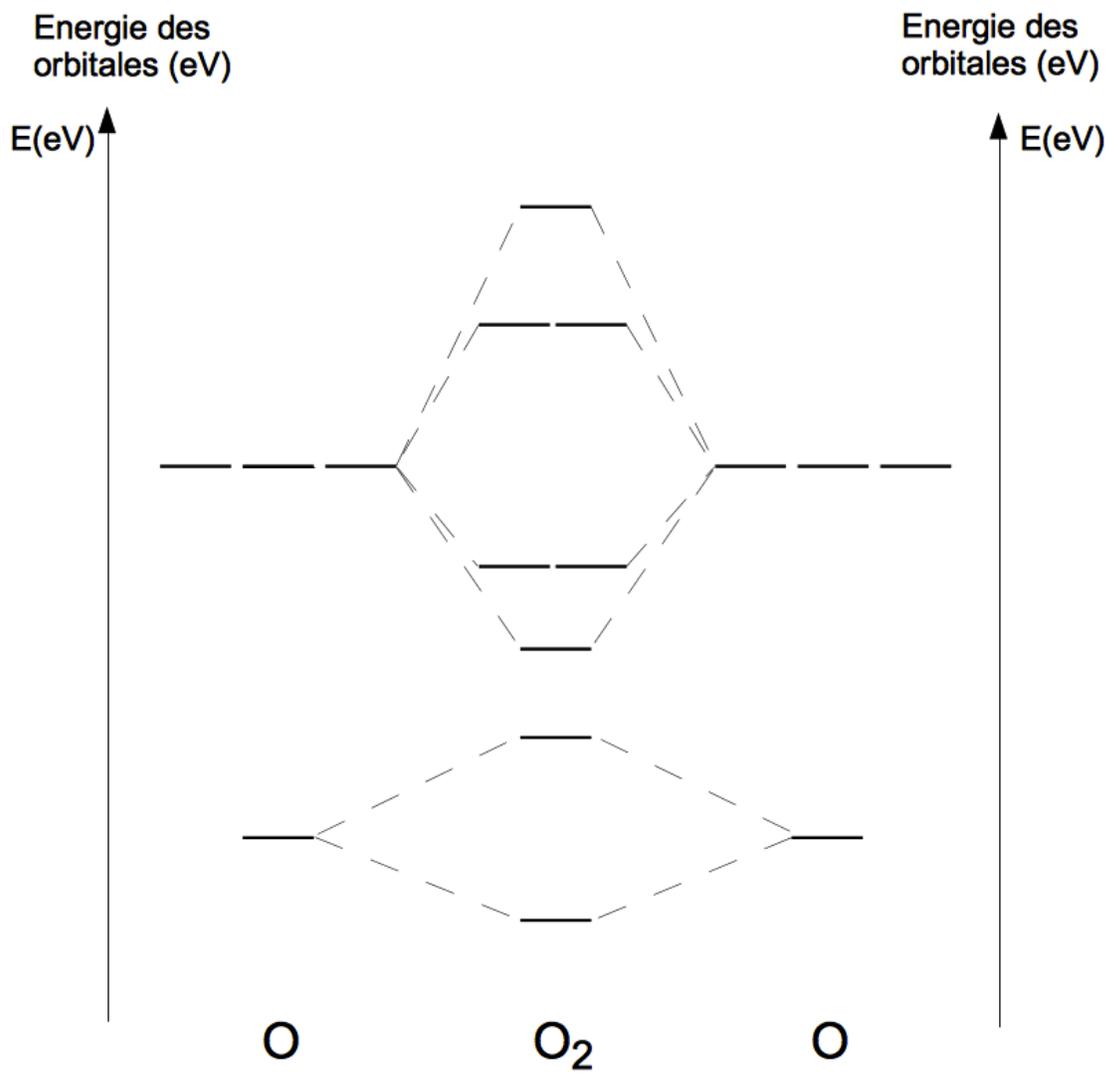


FIGURE 4 – Diagramme d'OM de O_2 à compléter