

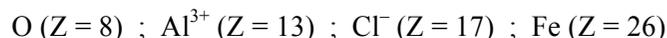
TD n°10 RÉVISIONS DE CHIMIE MPSI : Atomistique, éléments, structures moléculaires, cristallographie.

Voici une série d'exercices assez simples et proches du cours pour réviser votre chimie de Sup. Reportez vous à votre cours de MPSI afin de revoir les notions abordées. Ces révisions sont importantes car beaucoup de concours MP ont une épreuve de chimie qui commence le plus souvent par des questions d'atomistique ou de cristallographie, assez faciles en général. C'est donc l'occasion de « gratter » des points facilement.

I. Atomistique

Exercice 1 (Configurations électroniques)

Déterminer la configuration électronique des atomes ou ions suivants dans leur état fondamental. Préciser éventuellement le nombre d'électrons célibataires (le Z est celui de l'atome neutre).



Exercice 2 (Représentation de Lewis d'un atome ou d'un ion)

Déterminer la représentation de Lewis des édifices suivants (le Z est celui de l'atome neutre) : S^{2-} (Z = 16) ; Na^+ (Z = 11) ; Cu (Z = 29)

II. Tableau périodique. Structures moléculaires

Exercice 3

1) Les rayons atomiques ρ et les énergies de première ionisation E_{i1} des éléments de la deuxième période sont donnés ci-dessous.

Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
ρ (pm)	163	109	82	65	55	47	41	36
E_{i1} (eV)	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

- Justifier l'évolution du rayon atomique ρ .
- Interpréter l'évolution générale de l'énergie de première ionisation E_{i1} .

2) Le soufre S a pour numéro atomique $Z = 16$. Quel est son nombre d'électrons de valence ? Dans quelle colonne et sur quelle ligne du tableau périodique est-il placé ?

3) Dans l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ où l'un des deux S est l'atome central, le soufre en position centrale ne satisfait pas forcément à la règle de l'octet.

- Compte tenu de cette possibilité, identifier toutes les formules de Lewis en vous limitant à des liaisons simples S – O (ou S = S) et à des liaisons double S = O ou S = S. Pour chaque formule, calculer les charges formelles.
- Identifier les formules les plus stables.
- Représenter l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à l'aide du modèle V.S.E.P.R.

Exercice 4 (D'après Mines-Ponts MP 1999)

L'arsenic est un élément dont il est admis qu'il fut isolé par Magnus au début du XIII^e siècle. Il est présent dans plusieurs minerais, notamment : l'orpiment (As_2S_3), le réalgar (As_4S_4) et le mispickel (FeAsS).

L'importance de l'arsenic vient de son rôle physiologique : c'est un constituant systématique de la cellule vivante où il sert de biocatalyseur. De nombreux composés de l'arsenic sont fortement toxiques. Néanmoins, la pharmacologie utilise de nombreux produits arsenicaux.

DONNÉES :

Tableau des valeurs du rayon atomique (unités pm, soit 10^{-12} m), de l'énergie de première ionisation (E.I.) et de l'électronégativité selon Pauling, pour les éléments suivants :

Élément	H	N	P	As	Sb	Cl	F
Rayon atomique (pm)		88	128	139	159		
E.I. (eV)		14,5	11	9,8	8,6		
Electronégativité	2,2	3,0	2,2	2,2	2,1	3,2	4

1) Dans la colonne du tableau des éléments comprenant l'azote, on trouve également le phosphore P, l'arsenic As et l'antimoine Sb. Combien les trois

atomes, azote N ($Z = 7$), phosphore P ($Z = 15$) et arsenic As ($Z = 33$) possèdent-ils d'électrons de valence ?

2) Dans quelle colonne du tableau périodique les trouve-t-on. A quelles périodes appartiennent-ils ?

3) Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces trois éléments en imposant une charge formelle nulle pour N, P ou As ?

4) Définir l'énergie de première ionisation d'un élément. Compte tenu des données fournies dans le tableau : justifier l'évolution observée pour cette énergie de première ionisation et commenter l'évolution des rayons atomiques.

5) L'arsenic As peut donner deux bromures AsBr_3 et AsBr_5 . Représenter selon Lewis la formule de chacun de ces deux bromures. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec N ou P ?

6) Donner une représentation spatiale de ces deux bromures en utilisant la théorie V.S.E.P.R. Indiquer dans chaque cas le polyèdre de coordination.

7) L'arsenic est susceptible de former des ions arsénites AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-} . Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.

8) Dans chacun des deux ions les liaisons As – O ont la même longueur, mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre. Pourquoi ?

9) Donner la formule chimique des arsénites de sodium, de calcium et d'aluminium.

Exercice 5 (Structure moléculaire des chlorures de phosphore)

Les chlorures de phosphore existent sous forme d'ions PCl_4^+ et PCl_6^- à l'état solide et de molécules PCl_5 à l'état gazeux.

- 1) Écrire la ou les formules de Lewis associées à ces espèces.
- 2) Préciser la géométrie de ces espèces à l'aide du modèle V.S.E.P.R.
- 3) Évaluer les angles de liaison Cl – P – Cl dans ces espèces.

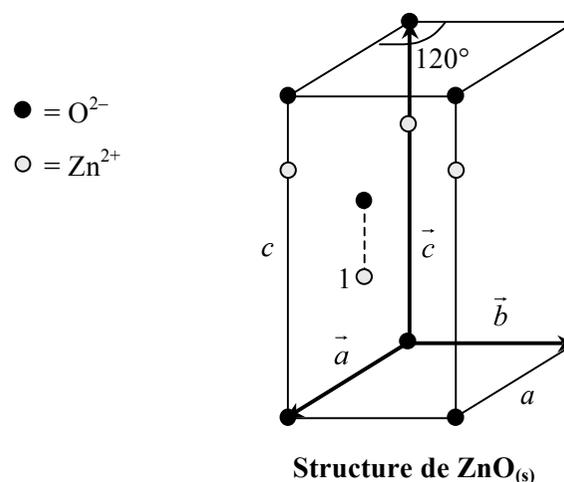
III. Cristallographie

A) Cristaux métalliques

Exercice 6

L'oxyde de zinc $\text{ZnO}_{(s)}$ cristallise selon un réseau hexagonal dont la maille élémentaire a pour dimensions $a = 322$ pm et $c = 525$ pm. La répartition spatiale des ions Zn^{2+} et O^{2-} est indiquée sur la figure page suivante (l'ion Zn^{2+} n°1 est entièrement à l'intérieur de la maille).

- 1) Calculer le volume de la maille élémentaire.
- 2) Calculer le nombre d'ions Zn^{2+} et O^{2-} appartenant en propre à une maille.



- 3) En déduire la masse volumique ρ de ce solide. On donne les masses molaires : $M(\text{Zn}) = 65,4$ g.mol $^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16$ g.mol $^{-1}$.

Exercice 7 (Réseau cubique faces centrées)

L'argent Ag cristallise selon un réseau cubique faces centrées. Sa masse volumique est $\rho = 1,06 \cdot 10^4$ kg.m $^{-3}$.

- 1) Représenter une maille cubique. En déduire la longueur a de l'arête de cette maille. On donne la masse molaire : $M(\text{Ag}) = 107,9$ g.mol $^{-1}$.
- 2) Quelle est la coordinence d'un atome d'argent dans ce réseau ?

3) Calculer la compacité C de ce réseau.

$$R(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm et } R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm.}$$

Exercice 8 (Sites T et O du réseau cubique faces centrées)

La masse volumique du rhodium cristallisé est : $\rho = 12,4 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Son réseau cristallin est de type cubique faces centrées et sa masse molaire est $M(\text{Rh}) = 102,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

1) En déduire le paramètre de maille a (longueur de l'arête de la maille cubique) ainsi que le rayon métallique R des atomes de rhodium.

2) Calculer la taille maximale r que doit présenter un atome métallique susceptible d'occuper (sans déformation) les sites octaédriques O du réseau. Même question si cet atome est susceptible d'occuper les sites tétraédriques T.

3) Déterminer la nouvelle compacité C qu'on obtiendrait en occupant tous les sites O du réseau c.f.c. du rhodium par des atomes de rayon r .

Exercice 9 (Structure cubique centrée)

Le sodium Na cristallise dans une structure cubique centrée (structure pseudo-compacte). Son rayon métallique est $R = 180 \text{ pm}$ et sa masse molaire est : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$.

1) Représenter une maille élémentaire cubique et calculer la longueur a d'une arête du cube. Quelle est la coordinence d'un atome de sodium ?

2) Déterminer la compacité C de cette structure.

3) Calculer sa masse volumique ρ .

B) Cristaux ioniques

Exercice 10

Le sulfure de plomb PbS ou galène possède une structure de type chlorure de sodium. Les ions soufre S^{2-} forment un réseau cubique faces centrées dont les cations Pb^{2+} occupent tous les sites octaédriques. On donne les valeurs des rayons ioniques :

1) Déterminer le paramètre a de la maille cubique.

2) Déterminer la masse volumique ρ de ce composé. On donne : $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$.

3) Calculer la compacité C de PbS.

4) Quelles sont les coordinences $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$; $\text{S}^{2-}/\text{S}^{2-}$; $\text{Pb}^{2+}/\text{S}^{2-}$ et $\text{S}^{2-}/\text{Pb}^{2+}$?

5) Montrer que, de façon générale, dans la structure de type NaCl, si r désigne le rayon ionique des cation et R celui des anions, on a :

$$(\sqrt{2} - 1) < \frac{r}{R}$$

Exercice 11

Le bromure d'ammonium NH_4Br cristallise à basse température dans une structure de type chlorure de césium CsCl dont le paramètre de la maille cubique est $a = 398 \text{ pm}$. Dans cette structure, les ions chlorure Br^- forment un réseau cubique simple et les cations NH_4^+ sont placés au centre de chaque cube.

1) L'ion NH_4^+ étant assimilé à une sphère de rayon $r = 150 \text{ pm}$, calculer le rayon de l'ion Br^- .

2) On mesure une masse volumique $\rho = 2,43 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. La valeur de a que l'on peut en déduire est-elle compatible avec celle donnée au début de l'énoncé ?

5) Montrer que, de façon générale, dans ce type de structure, si r désigne le rayon ionique des cation et R celui des anions, on a :

$$(\sqrt{3} - 1) < \frac{r}{R} < 1$$

Exercice 12 (Structure de type fluorine CaF_2)

- Une description de cette structure est obtenue en considérant 8 petits cubes d'arêtes $a/2$ formant un grand cube d'arête a et en plaçant un ion F^-

sur tous les sommets des petits cubes. On place ensuite un ion Ca^{2+} au centre d'un petit cube sur deux.

- Une autre description également utilisée consiste à la voir comme un réseau c.f.c. d'ions Ca^{2+} , les ions F^- occupant tous les sites tétraédriques.

1) Montrer que si R désigne le rayon ionique d'un anion F^- et r celui d'un cation Ca^{2+} , on a :

$$\left(\sqrt{3} - 1 \right) < \frac{r}{R}$$

2) On donne $r(\text{Ca}^{2+}) = 112 \text{ pm}$ et $R(\text{F}^-) = 131 \text{ pm}$. Déterminer la longueur a de l'arête du cube et calculer la compacité C de ce cristal.

3) Déterminer sa masse volumique ρ . Masses molaires : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{F}) = 19,0 \text{ g.mol}^{-1}$.