

TD révisions PTSI 3 : Chimie structurale

Atomes et molécules

Exercice 1 : configurations électroniques

1. A partir de leur place dans la classification périodique, décrire la couche de valence (nombre de paires d'électrons et d'électrons célibataires) des atomes suivants : fluor F, calcium Ca, sodium Na, phosphore P, iode I.
2. Prédire la formule de l'ion monoatomique que formera chacun de ces atomes.
3. Le chlore naturel est un mélange de chlore 35 et de chlore 37. Sa masse molaire est $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$. Déterminer la proportion de chaque isotope.

Exercice 2 : Formules de Lewis

Donner les formules de Lewis des espèces chimiques suivantes (il n'y a pas de molécule cyclique) : H_2S , $BeCl_2$, N_2 , H_2CO_3 (les H sont liés aux O ; C est l'atome central), N_2O (l'azote est l'atome central), SO_3 , H_2SO_4 (les H sont liés aux O ; S est l'atome central), $SOCl_2$, SO_2Cl_2 (dans les deux molécules précédentes, S est l'atome central), CrO_4^{2-} , NO_3^- , O_3 .

Donnée : classification périodique des éléments (à consulter dans votre cours de PTSI)

Liaisons intermoléculaires

Questions de cours

1. Qu'appelle-t-on liaison polarisée ? Donner la définition du moment dipolaire d'une molécule, et préciser son unité.
2. Définir les termes suivants : liaison covalente (deux cas à considérer), liaison de Van der Waals (trois cas à considérer), liaison hydrogène.
3. A l'aide d'un tableau, comparer les ordres de grandeur des énergies et des longueurs de ces trois types de liaisons.
4. Rappeler, en les définissant, les trois propriétés qui caractérisent un solvant.

Exercice 3 : Moments dipolaires

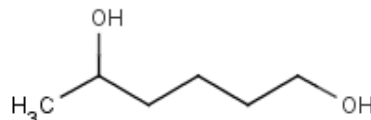
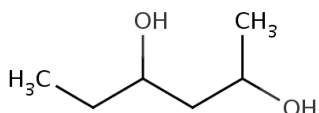
1. Déterminer la représentation de Lewis du méthanal CH_2O .
2. Calculer la valeur théorique du moment dipolaire de cette molécule connaissant la valeur du moment de la liaison C-H (0,40 D) et de la liaison C=O (2,30 D). La molécule est plane, et on suppose tous les angles de liaison égaux à 120° . Donnée : dans l'échelle de Pauling, $\chi(H) = 2,1$ et $\chi(C) = 2,5$.
3. Déterminer le caractère ionique partiel de la liaison dans la molécule HF connaissant sa longueur (91,8 pm) et son moment dipolaire (1,98 D).

Exercice 4 : Interprétations de températures d'ébullitions

1. Expliquer à l'aide des valeurs fournies les évolutions observées et les types de forces mises en jeu dans les composés suivants. Le moment dipolaire est en debye et la polarisabilité en 10^{-24} cm^3 .

Composé	T_{fus} en $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{éb}}$ en $^{\circ}\text{C}$	μ	α
CH_4	-182	-161	0	2,6
CH_3Cl	-97,7	-24	1,9	4,7
CH_2Cl_2	-97,2	40	1,6	6,5
CHCl_3	-63,4	61,2	1,0	9,5
CCl_4	-22,6	76,8	0	11,2

2. L'hexane-2,4-diol a une température d'ébullition de 188°C alors que celle de son isomère de position l'hexane-1,5-diol est de 238°C . Quelle est la raison de cette différence ?



Exercice 5 : Interprétations de solubilités dans l'eau

On donne les valeurs de la solubilité, exprimée en mol.L^{-1} , de plusieurs gaz dans l'eau à 20°C . Pour chaque série, interpréter les différences observées. Données : $\mu(\text{CO}_2) = 0$, $\mu(\text{SO}_2) = 1,13 \text{ D}$, $\mu(\text{NH}_3) = 1,7 \text{ D}$.

- H_2 ($8,0 \cdot 10^{-4}$), CH_4 ($1,5 \cdot 10^{-3}$), C_2H_6 ($2,0 \cdot 10^{-3}$)
- CO_2 ($3,8 \cdot 10^{-2}$), SO_2 (1,77), NH_3 (31,1)

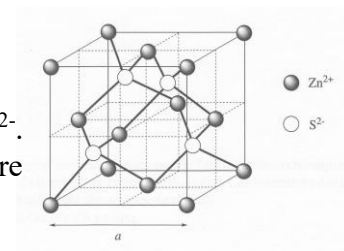
Cristallographie

Questions de cours

- Le fer γ cristallise selon une structure cubique à faces centrées. Dessiner la maille. Calculer sa population et la coordinence des atomes de fer. Calculer la compacité de la maille.
- La masse molaire du fer étant $55,85 \text{ g.mol}^{-1}$ et le paramètre de maille du fer γ étant $364,7 \text{ pm}$ à 912°C , déterminer la masse volumique du fer γ à cette température.
- Combien y-a-t-il de sites octaédriques et tétraédriques dans une maille CFC, et où sont-ils situés ? Calculer le rayon de chaque type de site en fonction du rayon des atomes de la maille.
- Donner les caractéristiques des liaisons métallique, covalente, intermoléculaires et ioniques.

Exercice 6 : la blende ZnS

La blende, ou sulfure de zinc ZnS , est un cristal ionique constitué d'ions Zn^{2+} et S^{2-} . Les ions zinc (II) occupent les nœuds d'un réseau CFC tandis que les ions sulfure occupent la moitié des sites tétraédriques de ce réseau, de façon alternée.



- Déterminer la population de la maille et la coordinence des ions dans cette structure.
- Trouver une relation entre le paramètre de la maille a , le rayon R_+ du cation zinc (II) et le rayon R_- de l'anion sulfure.
- Pour que l'édifice soit stable, les anions ne doivent pas être en contact. En déduire la valeur minimale du rapport R_+/R_- pour qu'un cristal ionique puisse avoir une structure similaire à la blende.
- Les rayons ioniques de Zn^{2+} et S^{2-} sont respectivement 74 pm et 184 pm . Vérifier que la condition précédente est bien respectée et déterminer la valeur du paramètre de maille a .
- La masse volumique de la blende est 4084 kg.m^{-3} . Les masses molaires atomiques sont $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$. En déduire la valeur du paramètre de maille a .
- Comparer les valeurs de a obtenues aux questions 4 et 5. Que peut-on en conclure quant à la nature de la liaison chimique assurant la cohésion de la blende ?

Numéro atomique	6		
	C	carbone	Symbole
Nom		12.0	Masse atomique (g · mol ⁻¹)

Bloc s							Bloc d							Bloc p										
	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						13	14	15	16	17	18
1	H hydrogène 1,01		3	Li lithium 6,9														5	B bore 10,8	C carbone 12,0	N azote 14,0	O oxygène 16,0	F fluor 19,0	Ne néon 20,2
2																		6	Al aluminium 27,0	Si silicium 28,1	P phosphore 31,0	S soufre 32,1	Cl chlore 35,5	Ar argon 39,9
3	11	Na sodium 23,0	12	Mg magnésium 24,3														13						
4	19	K potassium 39,1	20	Ca calcium 40,1														31	Ga gallium 69,7	Ge germanium 72,6	As arsenic 74,9	Se sélénium 79,0	Br brome 79,9	Kr krypton 83,8
5	37	Rb rubidium 85,5	38	Sr strontium 87,6														49	In indium 114,8	Sn étain 118,7	Sb antimoine 121,8	Te tellure 127,6	I iode 126,9	Xe xénon 134,3
6	55	Cs césium 132,9	56	Ba baryum 137,3														81	Tl thallium 204,4	Pb plomb 207,2	Bi bismuth 209,0	Po polonium 209,0	At astate 210,0	Rn radon 222,0
7	87	Fr francium 223,0	88	Ra radium 226,0																				

Métaux de transition																			
21	Sc scandium 45,0	22	Ti titane 47,9	23	V vanadium 50,9	24	Cr chrome 52,0	25	Mn manganèse 54,9	26	Fe fer 55,8	27	Co cobalt 58,9	28	Ni nickel 58,7	29	Cu cuivre 63,5	30	Zn zinc 65,4
39	Y yttrium 88,9	40	Zr zirconium 91,2	41	Nb niobium 92,9	42	Mo molybdène 95,9	43	Tc technétium 98,9	44	Ru ruthénium 101,1	45	Rh rhodium 102,9	46	Pd palladium 106,4	47	Ag argent 107,9	48	Cd cadmium 112,4
57		72	Hf hafnium 178,5	73	Ta tantalum 180,9	74	W tungstène 183,9	75	Re rhenium 186,2	76	Os osmium 190,2	77	Ir iridium 192,2	78	Pt platine 195,1	79	Au or 197,0	80	Hg mercure 200,6
89		104	Rf rutherfordium 261	105	Db dubnium 262	106	Sg seaborgium 266	107	Bh bohrium 264	108	Hs hassium 269	109	Mt meitnium 268	110	Ds darmstadtium 281	111	Rg roentgenium 280	112	Uub ununbium 277

Halogènes

Gaz nobles

Bloc f														Bloc g															
Lanthanides														Actinides															
57 La lanthane 138.9	58 Ce cérium 140.1	59 Pr praseodyme 140.9	60 Nd néodyme 144.2	61 Pm prométhium 145.1	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.0	71 Lu lutécium 175.0	89 Ac actinium 227.0	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium 237.0	94 Pu plutonium 244.0	95 Am américium 243.1	96 Cm curium 247.1	97 Bk berkélium 247.1	98 Cf californium 251.1	99 Es einsteinium 252.1	100 Fm fermium 257.1	101 Md mendelevium 258.1	102 No nobélium 259.1	103 Lr lawrencium 262.1