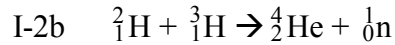


Correction

Examen de Chimie
MODULE C11
Vendredi 23 janvier 2004.
PARTIE A : Atomistique (11 points)

I-1 Voir cours

I-2a Voir cours



I-3c $E_c = 1/2 mv^2$ d'où $v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}$ $v = 5.18 \times 10^7 \text{ m.s}^{-1}$
 $\lambda = h/(mv) = 0.764 \times 10^{-14} \text{ m}$

II-1a $\Delta E(n \rightarrow p) = E_0(1/p^2 - 1/n^2)$ (avec $n > p$)
Pour la série de Balmer $p=2$
D'où $\Delta E = 1.88 \text{ eV}$ et donc $n^2=9$, $n=3$

II-1b Les photons détectés sont issus d'une émission (désexcitation des atomes d'hydrogène)

II-2 L'énergie associée à 1 photon est donnée par la relation de Planck $\Delta E = h\nu$
d'où $\Delta E = hc/\lambda = 2.16 \text{ eV}$, c'est exactement l'énergie qu'il faut fournir pour extraire l'électron de la photocathode.
Lorsque la longueur d'onde $\lambda = 350 \text{ nm}$, le photon possède une énergie $\Delta E = 3.53 \text{ eV}$, l'énergie excédentaire est donc transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique est donc $E_c = 1.37 \text{ eV}$

La vitesse, donnée par l'expression $v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}$, est égale à $v = 6.95 \times 10^5 \text{ m.s}^{-1}$

II-3 On exprime tout d'abord l'énergie en eV :
 $E I^{(1)}\text{Li} = 520 \times 10^3 \text{ e}/N_A = 5.39 \text{ eV}$
or $E I^{(1)}\text{Li} = E_0(Z^*/n)^2$ avec $n=2$ puisque l'électron périphérique qui sera le premier arraché se trouve sur le 2^e niveau d'où $Z^* = 1.26$
On en déduit les valeurs approchées

$$\sigma \approx 1.74 \text{ et de } r(\text{Li}) \approx 1.7 \text{ \AA}$$

De même pour l'atome de sodium :

$E I^{(1)}\text{Na} = 496 \times 10^3 \text{ e}/N_A = 5.14 \text{ eV}$
or $E I^{(1)}\text{Na} = E_0(Z^*/n)^2$, d'où $Z^* = 1.85$, et on en déduit les valeurs approchées
 $\sigma \approx 9.15$ et de $r(\text{Li}) \approx 2.58 \text{ \AA}$

Remarque : ces valeurs sont relativement éloignées de celles obtenues par la méthode de Slater

II-4 $\lambda_{K\alpha 1}(\text{Cu}) = 1.540 \text{ \AA}$
 $\Delta E = hc/\lambda = 1.29 \times 10^{-15} \text{ J} = 8052 \text{ eV}$
 $E_{2p^{3/2}} = 8900 - 8052 = -848 \text{ eV}$

II-5

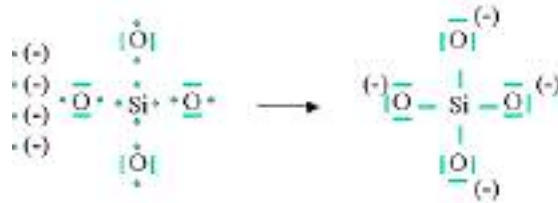
+I	-I	+II	+IV	-II	+I	+II	+V	-II	0
Li	H	Ca	CO ₃		Na	Ca	PO ₄		O ₂

III-1 A partir des éléments de la 3^e période, la couche de valence ($n \geq 3$) est non seulement composée des sous-couches ns et np (qui peuvent accepter $2 \times (1+3) = 8$ électrons) mais aussi de la sous-couche nd , également susceptible d'accepter des électrons. C'est par exemple le cas du pentachlorure de phosphore PCl_5 dans lequel l'atome de phosphore $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ est entouré de 5 doublets liants (soit $2 \times 5 = 10$ électrons) : dans ce cas la règle de l'octet ne sera donc pas satisfaite.

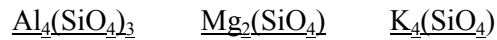
III-2a On déduit la valeur de m des valences stables du silicium :

$[\text{Si}] : [\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, les valences stables sont celles pour lesquelles les sous-couches sont pleines, demi-pleines ou vides (condition de « sphéricité »). Ceci nous amène à considérer les deux valences stables : +II (et donc $m=6$) et +IV (et donc $m=4$). La nomenclature nous indique que le suffixe « -ate » que l'atome de silicium se trouve à sa valence la plus élevée, soit +IV. Par conséquent, $m=4$.

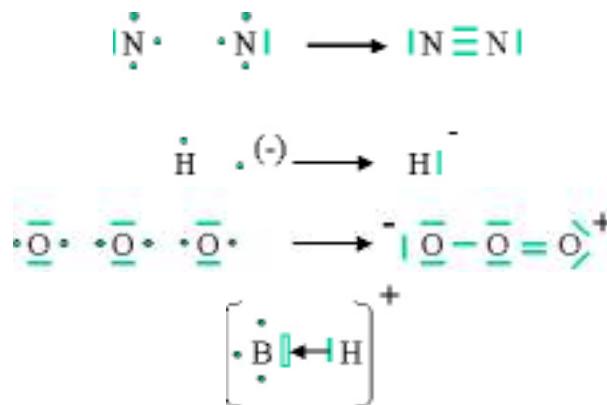
III-2b



III-2c La configuration électronique des atomes d'aluminium ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$), de magnésium ($[\text{Ne}] 3s^2$) et de potassium ($[\text{Ne}] 4s^1$) permet de prévoir les valences stables de ces atomes (respectivement +II, +II et +I). On en déduit les formules suivantes :



III-3



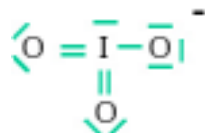
IV- $\psi_{2p_z} = \psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/2a_0} r \cdot \cos \theta$ (avec $n=2$, $l=1$ et $m=0$)

Surface nodale : plan (xOy)

Comme sur toute surface nodale, la densité de probabilité de présence est nulle.

IV-bis $P_{[0,2a_0]} = \int_0^{2a_0} 4\pi r^2 \frac{1}{\pi \cdot a_0^3} \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) dr$, on trouve $P_{[0,2a_0]} = 0.76$

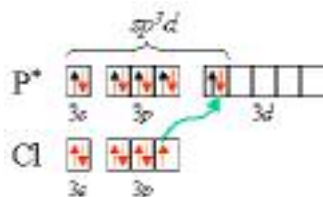
V-1 On détermine premièrement la représentation de Lewis, soit :



Cet ion est donc du type AX_3E , ce qui correspond au total à 4 directions dans l'espace, c'est à dire un **tétraèdre**. Cependant, les quatre directions ne sont pas équivalentes puisque le doublet non-liant va

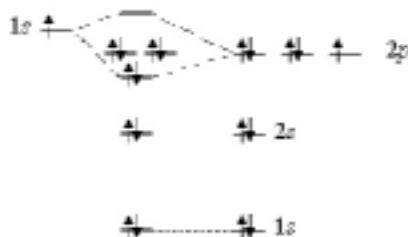
donner lieu à de fortes répulsions avec les trois doublets liants. Cette déformation se traduira par l'existence d'un angle entre les liaisons I-O sensiblement inférieur à 109° .

V-2 L'hybridation du phosphore dans PF_5 se déduit de la configuration de l'atome dans son état excité :



VI-1 La liaison $\text{H}-\text{F}$ fait intervenir deux atomes d'électronégativités très différentes (le fluor est l'élément le plus électronégatif). De ce fait, la liaison présentera un caractère ionique.

VI-2 La construction du diagramme de corrélation électronique aboutit au schéma suivant :



VI-3 $(1s)^2(2s)^2(\sigma_{2p1s})^2(2p)^4(\sigma_{2p1s}^*)^0$

VI-4 La molécule HF comporte 1 orbitale moléculaire liante pleine, 1 orbitale moléculaire anti-liante vide et 4 orbitales moléculaires non-liantes.

VI-5 L'indice de liaison $IL = 0.5 \times (2+0) = 1$, ce résultat correspond bien à la simple que l'on déduit de la représentation de Lewis ($\text{H}-\text{F}$)

VI-6 Cette molécule ne possède pas d'électron célibataire, elle est donc diamagnétique.

VI-7 S'il existe, l'ion HF^{2+} a pour configuration électronique $(1s)^2(2s)^2(\sigma_{2p1s})^2(2p)^2(\sigma_{2p1s}^*)^0$. On remarque que cette configuration correspond à un indice de liaison non-nul ($IL=1$). Cet ion peut donc pas exister, il sera paramagnétique.