ANNEE UNIVERSITAIRE 2012/2013
CORRECTION DU DEVOIR SURVEILLE
CYCLE PREPARATOIRE

PARCOURS : CPI **UE : CPI101**
Epreuve : Chimie générale
Date : 01 décembre 2012 Heure : 08h00 Durée : 1h30

Documents non autorisés
Epreuve de MM : C. Crespos, F. Castet et L. Truflandier

Exercice 1 : Particules quantiques

1) Quelle équation doit-on résoudre pour décrire le comportement ondulatoire d'un électron ?

L'équation de Schrödinger.

2) Comment appelle-t-on les fonctions Ψ solutions de cette équation ? De quelles variables dépendent-elles ? Quel est leur sens physique ?

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont appelées fonctions d'onde. Elles définissent l'état dynamique d'une (ou d'un ensemble de) particule(s) quantique(s). Les fonctions d'onde sont fonctions des coordonnées spatiales (x,y,z) de chacune des particules du système, ainsi que du temps. Dans le cas des systèmes conservatifs, il est possible d'écrire les fonctions d'onde comme un produit d'une fonction ne dépendant que des coordonnées d'espace (appelée orbitale), et d'une fonction ne dépendant que du temps.
Les fonctions d'onde n'ont pas de sens physique en elles-mêmes. Elles permettent d'accéder à la probabilité de présence des particules en tout point de l'espace. Dans le cas d'un système comportant une seule particule, on interprète le module au carré des fonctions d'onde comme la densité de probabilité de présence (probabilité de présence par unité de volume) de la particule ponctuelle au point M (x, y, z) à l'instant t :

$$|\Psi|^2 = \frac{dP}{dV}$$

Dans le cas de systèmes comportant plusieurs particules, le module au carré des fonctions d'onde décrit la densité de probabilité de présence *simultanée* des particules en différents points de l'espace.

3) Les fonctions Ψ décrivant l'électron de l'atome d'hydrogène dépendent de trois nombres entiers *n, l* et *m*, appelés nombres quantiques. Donner les relations liant ces trois nombres.

Les trois nombres quantiques sont reliés par les inégalités suivantes :

$$n > 0 \qquad \ell < n \qquad -\ell \leq m \leq +\ell$$

4) Quelle nomenclature utilise-t-on pour désigner les fonctions dont les nombres quantiques sont :

n = 1 l = 0 m = 0
n = 3 l = 2 m = 1
n = 4 l = 1 m = -1

n = 1 l = 0 m = 0 → 1s
n = 3 l = 2 m = 1 → $3d_1$
n = 4 l = 1 m = -1 → $4p_{-1}$

5) Quelle est la symétrie de la fonction Ψ_{100} ?

La fonction Ψ_{100} ne dépend que de la distance électron-noyau. Elle est donc de symétrie sphérique.

Exercice 2 : Configuration électronique des atomes

1) Donner la configuration électronique des éléments suivants (le numéro atomique est indiqué entre parenthèses) :

Mg, K(19), Cr (24), Fe (26), Br(35)

Mg (Z=12) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
K (Z=19) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Cr (Z=24) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
(exception à la règle de Klechkowski, sous-couche d ½ remplie)
Fe (Z=26) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Br (Z=35) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

2) A quelle(s) famille(s) ces éléments appartiennent-ils ?

Mg (Z=12) : Alcalino-terreux
K (Z=19) : Alcalin
Cr (Z=24) : Métal de transition
Fe (Z=26) : Métal de transition
Br (Z=35) : Halogène

3) Donner la configuration électronique du cation Fe^+.

Sachant que les électrons de la sous-couche la plus externe (4s) sont les plus facile à extraire, la configuration électronique du cation Fe^+ est la suivante :
Fe^+ (Z=26) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^6$
Cependant, une réorganisation électronique énergétiquement plus favorable, dans laquelle la sous-couche d est ½ remplie, peut intervenir après ionisation :
Fe^+ (Z=26) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

4) L'énergie de première ionisation du Fer est égale à 762.5 kJ.mol^{-1}. A quelle réaction cette énergie correspond-elle ?

L'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à un élément dans son état fondamental. C'est donc l'énergie de la réaction : Fe → $Fe^+ + e^-$

5) Calculer (en nm) la longueur d'onde du rayonnement lumineux capable de provoquer cette ionisation.

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.62.10^{-34} \times 3.10^8 \times 6,02.10^{23}}{762.5 \times 1000} = 157.10^{-9} m = 157\ nm$$

4) L'énergie d'ionisation augmente avec le numéro atomique le long d'une période de la classification périodique. Le graphe ci-contre, où les énergies d'ionisation sont reportées en eV, montre cependant deux exceptions pour les éléments de la deuxième période (B < Be et O < N). En vous basant sur les configurations électroniques de ces éléments ainsi que sur celles des ions correspondants, proposez une explication à ces deux exceptions.

L'énergie d'ionisation augmente le long d'une période de la classification en raison de l'augmentation de la charge nucléaire, qui induit une attraction croissante sur les électrons appartenant à une même couche. On observe cependant deux exceptions le long de la seconde période : B < Be et O < N.

Sachant que l'énergie d'ionisation s'exprime comme la différence d'énergie entre le système chargé positivement et le système neutre, EI = $E^+ - E^0$, on peut expliquer ces deux exceptions en considérant les configurations électroniques des éléments et des ions correspondants.

B < Be
Be (Z=4) $1s^2\ 2s^2$
B (Z=5) $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$
L'électron de la sous-couche la plus externe de Be est un électron 2s. Cette sous-couche est complète, ce qui tend à stabiliser la structure électronique de l'élément. Par contre, dans le cas de B, l'électron de la sous-couche la plus externe est un électron célibataire appartenant à la sous-couche 2p. Il est donc plus facile à extraire. De plus, si l'on considère la structure électronique de ces deux élements après ionisation, on constate que la couche de valence de B^+ est complète :
Be^+ (Z=4) $1s^2\ 2s^1$
B^+ (Z=5) $1s^2\ 2s^2$
Le cation est donc stabilisé dans le cas de B.

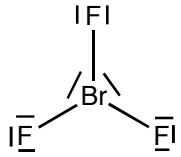
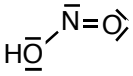
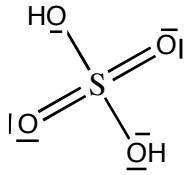
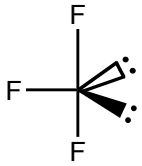
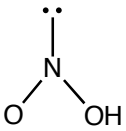
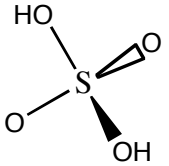
O < N
N (Z=7) $1s^2 2s^2 2p^3$
O (Z=8) $1s^2 2s^2 2p^4$
L'électron de la sous-couche la plus externe de N est un électron 2p. Cette sous-couche est demi-remplie, ce qui tend à stabiliser la structure électronique de l'élément. Dans le cas de O, la sous-couche externe est également la 2p, mais il est plus facile d'en extraire un électron car elle n'est pas demi-remplie. Si l'on considère la structure électronique de ces deux élements après ionisation, on constate que la couche de valence de O^+ est demi-remplie :
N^+ (Z=7) $1s^2 2s^2 2p^2$

O^+ (Z=8) $1s^2 2s^2 2p^3$
Le cation O^+ est donc stabilisé.

Exercice 3 : Structure électronique des molécules

1) On considère les molécules $\underline{Br}F_3$, $H\underline{N}O_2$ et $H_2\underline{S}O_4$ (l'atome central est souligné). Pour chaque molécule, répondre aux questions suivantes :

a) **Etablir la structure de Lewis de la molécule, en faisant apparaître si besoin plusieurs schémas de résonance.**
b) **Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome d'azote dans la nomenclature VSEPR.**
c) **Donner la figure de répulsion de la molécule.**
d) **Donner la géométrie de la molécule.**
e) **Donner l'état d'hybridation de l'atome central.**

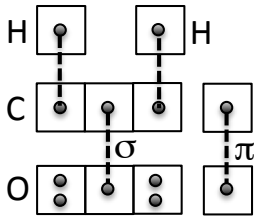
BrF_3	HNO_2	H_2SO_4
		
AX_3E_2	AX_2E	AX_4
Bipyramide trigonale	Triangle équilatéral	Tétraèdre
Molécule en T 	Molécule en V 	Tétraèdre 
sp^3d	sp^2	sp^3

2) On considère la molécule de formaldéhyde (H_2CO).

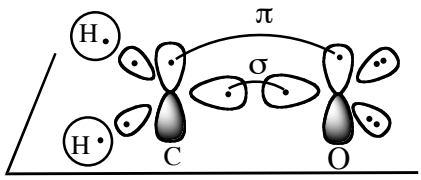
a) **Quel est l'état d'hybridation des atomes C et O dans cette molécule ?**

L'état d'hybridation des atomes C et O est sp^2

b) **Schématiser la formation des liaisons à l'aide du formalisme des cases quantiques.**



c) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybrides et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et π.



3) Donner, en le justifiant, l'évolution de l'angle de liaison dans les molécules suivantes :

SiH_4 ; PH_3 ; SH_2

La molécule SiH_4 est de type AX_4. La molécule PH_3 est de type AX_3E. La molécule SH_2 est de type AX_2E_2. L'augmentation du nombre de doublets non liants provoque un écrasement de l'angle de liaison. L'angle de liaison évolue donc de la manière suivante :
$SiH_4 > PH_3 > SH_2$

4) Des deux molécules BH_3 et NH_3, quelle est celle qui possède un moment dipolaire non nul ? Justifier.

La molécule BH_3 est de type AX_3. C'est un triangle équilatéral dans lequel tous les moments dipolaires de liaison se compensent. Le moment dipolaire total est donc nul.
La molécule NH_3 est de type AX_3E. C'est une pyramide à base trigonale, dans laquelle la somme des moments dipolaires de liaison est non nulle.

Données

Charge de l'électron : $|e| = 1{,}6.10^{-19}$ C
Constante d'Avogadro: $N_A = 6{,}02.10^{23}$
Constante de Planck : $h = 6{,}62.10^{-34}$ J.s
Vitesse de propagation de la lumière : $c = 3.10^{8}$ m.s^{-1}