

Exercices de structure de la matière

★ ★ ★

PSI* - Collège Stanislas



Philippe Ribière

Année Scolaire 2014-2015

1 Le spectre de l'atome d'hydrogène et des éléments hydrogénoïdes.

1. Rappeler l'expression de l'énergie de l'atome en fonction de n et dessiner l'allure du diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.
2. Montrer que la dégénérescence de l'état n est $2.n^2$.
3. Quelle est l'énergie de première ionisation de l'atome d'hydrogène ?
4. Calculer la longueur d'onde du photon émis lors de la desexcitation de l'atome du second état excité vers le premier état excité, puis de l'état où l'électron est libre vers le premier état excité. Commenter. A quelle famille de raies appartiennent ces deux raies (elles en constituent aussi les deux valeurs extrêmes) ?

Un élément est dit hydrogénoïde s'il ne possède qu'un seul électron (exemple He^+ , Li^{3+} , ...). Dans ce cas, son énergie se note $E_n = -\frac{136.Z^2}{n^2}$.

5. Donner l'équivalent de la formule de Ritz pour les éléments hydrogénoïdes.
6. Donner l'énergie d'ionisation de Li^{3+}

2 Etude du Magnésium.

Le magnésium se note Mg . Il tire son nom de la ville grecque de Magnesia en Thessalie où on le trouve sous différentes formes à l'état naturel. Trois isotopes stables sont présents sur Terre : ^{24}Mg à hauteur de 81%, ^{25}Mg à hauteur de 9% et ^{26}Mg à hauteur de 12%.

Le magnésium est principalement utilisé dans les alliages aluminium-magnésium.

La légèreté du magnésium le rend précieux pour des usages particuliers comme la réalisation de boîtiers d'ordinateurs portables ou d'appareils photo. Utilisés au départ dans l'aéronautique, les alliages de magnésium commencent à s'étendre dans d'autres secteurs d'activités, notamment dans l'industrie automobile où la politique est actuellement de minimiser le poids des véhicules afin de réduire la consommation en carburant. Cependant, l'élaboration de ces alliages à base magnésium est difficile et dangereuse puisque le magnésium finement divisé peut s'enflammer ou exploser au contact avec l'atmosphère ou de l'eau. C'est d'ailleurs cet usage que les randonneurs lui connaissent : à l'aide d'un couteau, ils retirent de petits copeaux d'une barre de magnésium, puis l'embrase à l'aide d'une barre de ferro-cérium frottée contre le couteau. (La barre de magnésium est insensible à l'humidité de même manière que le ferrocérium ce qui permet d'assurer un allumage en conditions difficiles, comme sous la pluie.) Le magnésium est également utilisé comme réactif dans les industries chimiques et pharmaceutiques. (cf. organomagnésien, ...)

1. Dire à quelle période et quelle famille appartient le magnésium. Rappeler son numéro atomique.
2. Déterminer la masse atomique standard du magnésium en u.m.a.
3. Déterminer la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental.

4. Déterminer la configuration de l'ion Mg^+ et Mg^{2+} dans l'état fondamental.

Le tableau suivant donne les énergies de première ionisation en électron volt pour les éléments de la même période que le Magnésium.

Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
E_i	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	15,74

5. Faire un graphique montrant l'évolution de E_i . Commenter l'évolution globale.
 6. Justifier les deux particularités observées dans ce tableau.
 7. Exprimer l'énergie de première ionisation du magnésium en kJ/mol.

3 Etude du soufre, de l'oxygène et de leurs molécules.

- Donner la configuration électronique du Soufre S ($Z=16$). Dessiner le diagramme énergétique de l'atome.
- Quel élément de la seconde période à même configuration de Lewis ?
- Dessiner les deux molécules suivantes : H_2O et H_2S . Commenter.
- Expliquer que l'eau soit liquide dans les conditions normales de pression et température et le sulfure d'hydrogène ou sulfane (à l'odeur d'oeuf pourri) est gazeux.
- Dessiner la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Quel est le nom usuel ? Où le rencontre-t-on ?
- Dessiner la molécule d'ozone O_3 (sachant qu'il ne s'agit pas d'une molécule pontée).
- Que dire de la géométrie de O_3 autour de l'oxygène central ?
- L'ozone possède t-elle un moment dipolaire ?
- Dessiner la molécule de dioxyde de soufre SO_2 (odeur très désagréable) et préciser la géométrie autour de l'atome de Soufre.
- Le dioxyde de soufre possède t-il un moment dipolaire ?
- Qu'en déduire pour sa solubilité dans l'eau ?
- Commenter la différence entre les deux molécules précédemment citées.
- Dessiner la molécule de trioxyde de soufre SO_3 et préciser la géométrie autour de l'atome de Soufre.
- Dessiner l'ion sulfite SO_3^{2-} et préciser la géométrie autour de l'atome de Soufre.
- Dessiner l'ion sulfate SO_4^{2-} et préciser la géométrie autour de l'atome de Soufre. Quelle est sa principale utilisation ?
- Dessiner la molécule d'acide sulfurique H_2SO_4 et préciser la géométrie autour de l'atome de Soufre (les H sont liés aux O).
- Dessiner l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ et préciser la géométrie autour de l'atome de Soufre central (lié à S et aux trois O).

4 Les dérivés d'azote.

1. Dessiner la molécule d'hydroxylamine NH_2OH (autour de N, quelle est la géométrie?)
2. Proposer plusieurs formules de Lewis possibles pour le protoxyde d'azote N_2O . Laquelle est la plus probable?
L'urée a pour formule $CO(NH_2)_2$ (Le C est lié à O et à deux groupements NH_2).
3. Dessiner la molécule d'urée.
4. Le carbone, l'azote et l'oxygène sont ils dans le même plan?
5. La molécule est-elle polaire?
6. Que dire de la solubilité de l'urée dans l'eau?

5 Le calcium.

Le calcium est un élément chimique, de symbole Ca et de numéro atomique 20. $M_{Ca}=40,08kg.mol^{-1}$ et $\rho=1550 kg.m^{-3}$.

Le calcium est le métal le plus abondant dans le corps, présent dans les os et les dents. A l'état naturel, il se retrouve sous la forme $CaCO_3$, dans les roches calcaires.

1. Comment se nomme le déficit en calcium du corps humain?
2. Donner sa configuration électronique du calcium et de son ion le plus fréquent.
Le calcium cristallise dans une structure CFC.
3. Dessiner la maille et donner sa multiplicité.
4. Rappeler la coordinence.
5. Calculer le rayon R des "sphères dures" de Calcium.

6 Le chlorure de césium.

Le chlorure de césium est très utilisé en centrifugation analytique, utilisé dans les laboratoires d'analyse de l'ADN. Si le Cesium est remplacé par un des isotopes radioactifs, le cristal est utilisé depuis peu en radiothérapie.

Le chlorure de césium peut être décrit de la manière suivante : les ions Cl^- occupent un réseau Cubique Simple et les ions Cs^+ occupent les centres des cubes.

1. Que dire des propriétés du cristal ainsi formé?
2. Dessiner la maille du ClCs.
3. Donner la coordinence de cette structure.
4. On donne $R_+=169pm$ et $R_-=181pm$. Calculer le paramètre de maille a
5. Calculer la compacité de cette structure.

7 La Blende.

La blende est le nom du minerai naturel de sulfure de zinc (ZnS). En 2012, la "consommation" mondiale de zinc a été de 12600 kT, dont 65% obtenu à partir du minerai et le reste provenant du recyclage.

La blende peut être décrit de la manière suivante : les ions S^{2-} , de rayon $R_- = 184\text{pm}$, forment un réseau Cubique Faces Centrées et les ions Zn^{2+} , de rayon $R_+ = 74\text{pm}$, occupent un site tétraédrique sur deux.

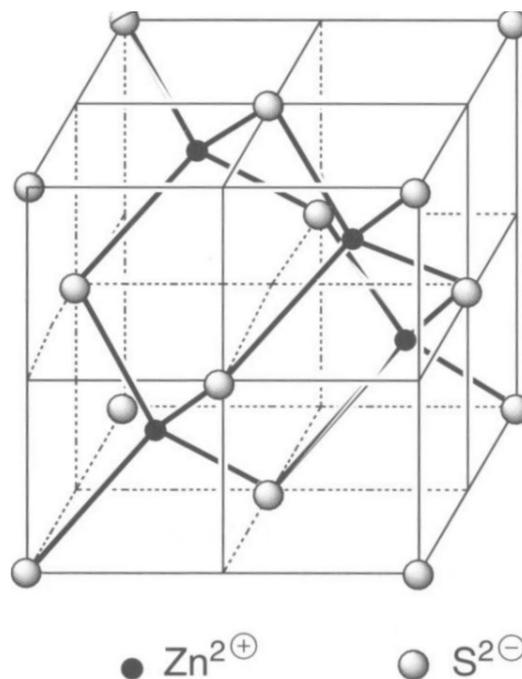


FIGURE 1 – Maille de la Blende.

1. Donner la configuration électronique des deux ions, sachant que le numéro atomique du Zinc Zn est 30.
2. Quelle est l'utilisation la plus importante du Zinc du point de vu industriel ?
3. Rappeler la coordinence des atomes dans la Blende.
4. Donner les coordonnées réduites de chaque atome de la Blende.
5. Calculer le paramètre de maille.
6. Calculer la compacité de la Blende.

8 Le Fer.

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. En

2012, 2,6 milliards de tonnes ont été "consommés" pour réaliser les alliages d'acier et de fonte. Deux variétés allotropiques courantes du fer sont le fer α (structure cubique centrée de paramètre de maille $a = 268$ pm) et le fer γ (structure cubique faces centrées de paramètre de maille $a = 356$ pm).

1. Donner la configuration électronique des deux ions les plus fréquents du fer.
2. Quels types de liaison assure la cohésion des cristaux de fer ? Quelles propriétés pour la matière en déduire ?
3. Calculez le rayon atomique du fer et la densité pour chacune de ces structures, sachant que $M = 55,8$ g.mol⁻¹.

Le monoxyde de fer FeO a la structure de type CFC pour les ions O^{2-} et les Fe^{2+} occupent les sites octaédriques.

4. Dessiner la maille.
5. Calculer le paramètre de maille sachant que les rayons ioniques sont $R_+ = 75$ pm et $R_- = 140$ pm ?
6. Par cristallographie, le paramètre cristallin trouvé est $a = 430$ pm. Commenter.

9 Alliage de Zirconium

Les alliages métalliques sont très courants, par exemple le laiton (cuivre et zinc) ou le bronze (cuivre et étain). On distingue deux types d'alliages :

- Dans un alliage de substitution, les deux métaux concernés ont la même structure cristalline à l'état pur et ont des rayons atomiques assez proches. Une partie des atomes d'un métal sont substitués aux atomes de l'autre type, le réseau demeurant inchangé.
- Dans un alliage d'insertion, l'un des atomes est nettement plus petit que l'autre et se glisse dans les sites intersticiels du réseau hôte. (Nous nous limiterons aux cas d'un réseau hôte cfc).

Intéressons-nous ici à un cristal obtenu par action du dihydrogène sur le zirconium. Le métal occupe les noeuds d'un réseau cfc.

1. Définissez les deux types de sites intersticiels et calculez, en fonction du rayon métallique r , leur rayon.
2. Pour l'atome d'hydrogène, le rayon attribué est de 37pm. Sachant que, pour le zirconium, $r = 162$ pm, déterminer le type de site compatible avec les exigences de l'encombrement.
3. En fait, les atomes d'hydrogène se logent dans tous les autres sites. Déduisez-en la formule de l'alliage.

10 Le spinelle

Le cristal de spinelle est une pierre rouge utilisée en joaillerie, parfois confondu avec le rubis. Le spinelle $Mg_xAl_yO_4$ est un composé ionique de Mg^{2+} , Al^{3+} et O^{2-} , ces derniers constituant une structure cfc.

1. Donner la structure électronique des trois ions cités ci dessus.
2. Déterminez les entiers x et y .
3. Sachant que les ions magnésium occupent des sites tétraédriques et les ions aluminium des sites octaédriques, calculez le taux d'occupation de ces deux types de sites (nombre de sites occupés / nombre de sites total).

11 Le silicium

L'oxyde de silicium amorphe (silice ou SiO_2) est le composant essentiel du verre. Purifié à 99,99999999%, le silicium joue un rôle essentiel en électronique dans les transistors, les circuits intégrés,... et purifié à 99,9999% il entre dans la composition des panneaux solaires photovoltaïques. Le silicium est en effet un semi-conducteur. Il en est consommé 5MT par an avec un très faible taux de recyclage. Le silicium cristallise dans la même structure que le diamant de paramètre $a = 543$ pm. Sa densité est de $d = 2,33$.

1. Qu'est ce qu'un semi conducteur ?
2. Donner la structure électronique du Silicium dans son état fondamental.
3. Dessiner la molécule d'oxyde de silicium, et donner sa géométrie.
4. Cette molécule possède t-elle un moment dipolaire ?
5. Commenter le fait que "silicium cristallise dans la même structure que le diamant".
6. De quelle type de cristal s'agit-il? (Quelle est la nature de sa liaison?) Quelles propriétés prévoir pour les cristaux ?
7. Pourquoi le silicium est il semi conducteur alors que le diamant est isolant.
8. Déterminez le nombre de motifs que contient la maille de cristal , puis décrivez la structure en termes de remplissage de sites.
9. Cette structure est souvent définie comme celle d'une macromolécule infinie.
 - (a) Caractériser la nature de la liaison chimique et précisez la coordinence Si/Si.
 - (b) Etablissez la relation entre le paramètre cristallin a et le rayon atomique R .
 - (c) Comparez la compacité du silicium à celle du diamant et du germanium.

12 La carboglace

La carboglace (dioxyde de carbone solide, aussi appelé glace carbonique, neige carbonique) a une structure cfc, les noeuds du réseau étant occupés par les molécules. La carboglace se sublime à $-78,48$ °C. Elle est utilisée pour la conservation (cryogénie) ou en chimie organique. Le fluide supercritique est lui utilisé pour décaféiner le café.

1. Qu'est ce que la sublimation ?
2. Qu'est ce qu'un fluide supercritique ?

3. Quel acide donne-t-il par dissolution dans l'eau ?
4. Dessiner la molécule de dioxyde de carbone.
5. Cette molécule possède-t-elle un moment dipolaire ?
6. Quelle interaction assure la liaison de la carboglace ?
7. Justifier qualitativement la température très basse de l'état solide.
8. Calculez le paramètre cristallin a et déduisez-en la distance l entre les carbones de deux molécules voisines.
9. Comparez l à la longueur de la liaison C—O $l' = 120\text{pm}$ dans la molécule de CO_2 . Expliquez cette différence.

Données : $M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$ et $d = 1,56$.

13 Iodure cuivreux : composé ionique ou covalent ?

L'iodure cuivreux CuI cristallise dans une structure cubique de type blende qui peut s'analyser suivant les deux modèles, ionique ou covalent, de la liaison chimique.

1. Les ions iodure, de rayon $R(\text{I}^-) = 220 \text{ pm}$, occupent les noeuds d'un réseau cfc, les ions cuivre I Cu^+ , de rayon $R(\text{Cu}^+) = 96 \text{ pm}$, s'insérant dans les sites tétraédriques.
 - (a) Indiquez les coordonnées relatives des ions iodure de la maille.
 - (b) Précisez le nombre de cations cuivre I.
 - (c) Le site tétraédrique intérieur à la maille, le plus proche de l'origine, est occupé par un ion cuivre I. Indiquez les coordonnées relatives des autres cations situés à l'intérieur de la maille.
 - (d) Déduisez-en la nature du réseau des ions cuivre I.
2. Dans l'édification d'un cristal ionique, les ions les plus petits tendent à écarter les ions les plus gros, de charges opposées.
 - (a) Etablissez la double inégalité que doit vérifier le rapport $R(\text{Cu}^+)/R(\text{I}^-)$.
 - (b) Évaluez le paramètre de maille théorique a^* de l'iodure cuivreux dans le modèle ionique.
 - (c) Comparez cette valeur a^* à la valeur réelle $a = 615 \text{ pm}$.
 - (d) Commentez la validité du schéma ionique en vous appuyant sur les électronégativités de Pauling.
3. La structure blende présente de fortes analogies avec une importante structure covalente X .
 - (a) Expliquez comment la structure blende dérive de celle de X . Indiquez leurs différences.
 - (b) Déterminez le nombre d'électrons de valence cédés par un atome A (cuivre ou iode) à une entité AB_4 .
 - (c) Déduisez-en la contribution électronique respective des éléments cuivre et iode à la liaison Cu—I. Précisez la nature de celle-ci.

- (d) Analysez la cohérence de ce modèle sur la base des rayons du cuivre et de l'iode, respectivement égaux à 117 et 133 pm.
4. Le carbure de silicium SiC (appelé aussi carborundum), est isostructural de CuI. Le paramètre de la maille est $a = 436$ pm.
- (a) Calculez le rayon $R(\text{Si})$ de l'atome de silicium, celui de l'atome de carbone valant $R(\text{C}) = 77$ pm.
- (b) Déterminez la masse volumique puis la compacité du cristal SiC.

14 Le diamant.

1. Rappeler la structure du diamant.
2. Pourquoi le diamant est-il si dur ?
3. Citer une variété allotropique du diamant.
4. Lequel des deux états est-il un état stable ?
5. Quelle est la compacité du diamant.
6. Le rayon du carbone est $r = 77$ pm, calculer la densité du diamant.