

LA

Contrôle Terminal d'Atomistique (2h)

Chim1A

Calculatrice autorisée.

Il sera tenu compte de la rédaction et de la présentation.

Toute réponse doit être convenablement justifiée.

Données :

Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Célérité de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$1,00 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Masse de l'électron : $m(\text{électron}) = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Numéros atomiques : H : 1 O : 8 F : 9 Cl : 17 Se : 34

Electronégativités selon Pauling : Se : 2,4 Cl : 3 O : 3,5 F : 4

Masse molaire atomique des deux isotopes de l'hydrogène (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : ${}^1_1\text{H} : 1,007825$ et ${}^2_1\text{H} : 2,014102$

Coefficients d'écran (méthode de Slater) :

		état de l'électron i faisant écran					
		σ_{ij}	1s	2s ; 2p	3s ; 3p	3d	4s ; 4p
état de l'électron j considéré	1s		0.31				
	2s ; 2p		0.85	0.35			
	3s ; 3p		1	0.85	0.35		
	3d		1	1	1	0.35	
	4s ; 4p		1	1	0.85	0.85	0.35

Partie I : autour de l'hydrogène

L'hydrogène naturel présent sur Terre est composé de 99,985 % molaire de protium ${}^1_1\text{H}$ et de 0,015 % molaire de deutérium ${}^2_1\text{H}$. Le tritium ${}^3_1\text{H}$, instable, est produit dans les explosions nucléaires.

1. Que différencie le protium, le deutérium et le tritium ? Comment appelle-t-on de tels éléments ?
2. Déduire de la composition de l'hydrogène naturel, la masse molaire d'un échantillon d'hydrogène naturel et celle du dihydrogène.
3. Déterminer la fraction massique de deutérium dans l'hydrogène naturel.
4. En astronomie, l'analyse de la lumière émise par les objets célestes demeure la méthode privilégiée permettant d'obtenir des informations sur ces objets. Ainsi les nébuleuses dites à émission sont constituées essentiellement de gaz hydrogène. Situées à proximité d'étoiles très chaudes qui rayonnent des photons de très grande énergie, l'ionisation de l'hydrogène peut être observée. Ultérieurement, les électrons libres se recombinent avec les protons pour former des atomes d'hydrogène dans un état excité. La désexcitation de ces atomes se fait par cascades, avec émission de photons.
 - 4.a. Rappeler, pour un atome d'hydrogène, la formule permettant le calcul de l'énergie en eV d'un niveau caractérisé par le nombre quantique principal n .
 - 4.b. Tracer le diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène en représentant les 7 premiers niveaux.
 - 4.c. La couleur rose des nébuleuses à émission est due à la transition énergétique dont la valeur est de $-1,9$ eV. Expliquer le signe de cette transition énergétique. Calculer la longueur d'onde correspondant à cette transition. Conclure.
 - 4.d. La série de Balmer correspond aux désexcitations vers le niveau $n = 2$. Déterminer les longueurs d'onde des raies qui appartiennent au domaine du visible de cette série. Les représenter sur le diagramme d'énergie tracé à la question 4.b. La longueur d'onde caractérisant la couleur rose des nébuleuses fait-elle partie de la série de Balmer ?
 - 4.e. Dans une série donnée, la raie d'émission ayant la plus petite longueur d'onde est appelée *raie limite*. A quelle désexcitation correspond-elle dans la série de Balmer ? Déterminer sa longueur d'onde. Préciser le domaine des ondes électromagnétiques auquel elle appartient.
5. L'hydrogène peut se combiner avec le chlore et donner une molécule de chlorure d'hydrogène, gaz d'odeur piquante, très corrosif. On donne les valeurs des énergies en eV des orbitales atomiques (OA) suivantes :

OA	1s	2s	2p	3s	3p
H	-13,6				
Cl	?	?	?	-27	-14

- 5.a. Pourquoi ne donne-t-on pas les valeurs des énergies des orbitales atomiques 1s, 2s et 2p du chlore pour construire le diagramme des orbitales moléculaires de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl ?
- 5.b. Tracer le diagramme des orbitales moléculaires de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl.
- 5.c. Ecrire la configuration électronique de valence de la molécule de chlorure d'hydrogène. Est-ce une molécule paramagnétique ou diamagnétique ?
- 5.d. A partir de ce diagramme, est-il possible d'en conclure quel est l'atome le plus électronégatif entre H et Cl ? Expliquer.
- 5.e. A quelle famille appartient Cl ? Cela confirme-t-il la réponse de la question 5.d.?
- 5.f. Le chlorure d'hydrogène est-il un composé très soluble dans un solvant polaire (comme l'eau H_2O) ou dans un solvant apolaire (comme le pentane C_5H_{12}) ? Expliquer.

Partie II : autour du sélénium

Le sélénium de symbole Se a été découvert en 1817 par le chimiste suédois J.J.Berzelius. C'est un oligo-élément essentiel à notre métabolisme. Présent à l'état naturel dans les sols et les roches, il se retrouve ensuite dans la chaîne alimentaire via les végétaux dans lesquels il s'accumule et les animaux qui les consomment.

6. Etablir la configuration électronique de l'atome de sélénium Se ($Z = 34$). En déduire la ligne et la colonne de la classification périodique dans lesquelles se trouve le sélénium.
7. Quels sont les électrons de valence pour cet atome ?
8. Préciser la répartition des électrons dans la(les) sous-couche(s) non saturée(s) (utiliser la représentation avec des 'cases quantiques'). Caractériser chacun des électrons par un quadruplet de nombres quantiques.
9. Le tellure de symbole Te a pour numéro atomique $Z = 52$. Comment peut-on expliquer la confusion initiale de J.J.Berzelius entre le sélénium découvert et le tellure ?
10. On veut calculer l'énergie de première ionisation de l'atome de sélénium.
 - 10.a. Donner l'expression littérale permettant le calcul selon la méthode de Slater de l'énergie de l'atome de sélénium Se.
 - 10.b. Donner l'expression littérale permettant le calcul selon la méthode de Slater de l'énergie de l'ion sélénium Se^+ .
 - 10.c. En déduire l'expression littérale permettant le calcul de l'énergie de première ionisation de l'atome de sélénium. Effectuer le calcul.
 - 10.d. Dans les tables de données chimiques, on relève une valeur pour l'énergie de première ionisation pour l'atome de sélénium : $941 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le modèle de Slater est-il en accord avec cette valeur ?
11. Le sélénium peut se combiner en édifices moléculaires tels que SeCl_2 , SeO_3^{2-} , SeF_4 , et SeF_6 , l'atome de sélénium Se étant l'atome central. Pour chacun de ces édifices moléculaires :
 - Donner une structure de Lewis
 - En déduire la géométrie spatiale
 - Dessiner l'édifice en adoptant la représentation de Cram
 - Préciser le caractère polaire ou apolaire.

