Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 1

Rappels sur la structure de la matière – TD

Exercice 1 : L'élément soufre

Dans le tableau périodique des éléments, le soufre se situe dans la quatrième colonne du bloc p et dans la troisième période.

1. Donner la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental.
2. En déduire son numéro atomique.
3. Comparer l'électronégativité du soufre à celles du lithium ${}_3$Li, de l'oxygène ${}_8$O, et du chlore ${}_{17}$Cl.
4. Quel ion monoatomique l'élément soufre tend à former préférentiellement ?

Correction :

1. Comme la dernière sous-couche de l'élément soufre est 3p et qu'elle contient 4 électrons, on en déduit sa configuration électronique : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$.
2. Son numéro atomique est : $Z = 16$.
3. L'électronégativité χ augmente du bas vers le haut et de la gauche vers la droite dans le tableau périodique.
- Le lithium est situé dans la première colonne du tableau, d'où : $\chi_S > \chi_{Li}$.
- L'oxygène est situé dans la même colonne que le soufre, au-dessus de celui-ci, d'où : $\chi_S < \chi_O$.
- Le chlore est situé dans la même période que le soufre, à la droite de celui-ci, d'où : $\chi_S < \chi_{Cl}$.

4. Le soufre tend à former l'ion S^{2-} en captant deux électrons afin de remplir sa sous-couche 3p et d'obtenir la configuration électronique d'un gaz noble.

Exercice 2 : Chimie de l'azote

Donner le schéma de Lewis des molécules et ions suivants :

1. N_2 ;
2. NO_2^+ ;
3. NO_2^- ;
4. NO^+ ;
5. N_2O_4.

Correction :

1. $|N \equiv N|$

2. $\langle O = \overset{\oplus}{N} = O \rangle$ (la charge $\oplus$ est sur l'atome le moins électronégatif)

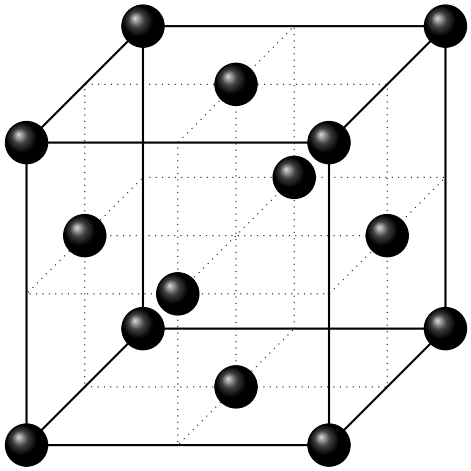
3. $|\underline{\overline{O}}^{\ominus} - \overline{N} = O\rangle$ (la charge $\ominus$ est sur l'atome le plus électronégatif)

4. $|N \equiv \overset{\oplus}{O}|$ (la charge $\oplus$ ne peut pas être sur l'atome le moins électronégatif car la règle de l'octet ne pourrait alors pas être respectée)

5. $\langle O = \overline{N} - \underline{\overline{O}} - \underline{\overline{O}} - \overline{N} = O \rangle$

Exercice 3 : Paramètre de maille du cuivre métallique

Le cuivre métallique cristallise selon une maille cubique faces centrées, représentée ci-dessous. Sa masse molaire est $M = 63{,}5\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, et sa densité est $d = 8{,}96$.



1. Calculer le rayon atomique R du cuivre métallique.

On rappelle la valeur de la constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\,\text{mol}^{-1}$.

Correction :

1. Pour la maille cubique faces centrées, il y a 6 atomes sur les faces partagés entre 2 mailles chacun, et 8 atomes sur les coins partagés entre 8 mailles chacun, d'où une population : $N = 6 \times \dfrac{1}{2} + 8 \times \dfrac{1}{8} = 4$ atomes par mailles.
Comme le contact entre les atomes a lieu selon la diagonale d'une face du cube, on en déduit : $a\sqrt{2} = 4\,R$, d'où l'expression du paramètre de maille : $a = \dfrac{4\,R}{\sqrt{2}}$.
La masse volumique s'exprime : $\rho = \dfrac{N\,m_{\text{atome}}}{a^3} = \dfrac{4\,\frac{M}{N_A}}{\left(\frac{4\,R}{\sqrt{2}}\right)^3} = \dfrac{\sqrt{2}\,M}{8\,N_A\,R^3}$, avec : $\rho = d\,\rho_{\text{eau}}$, d'où on en déduit le rayon : $R = \left(\dfrac{\sqrt{2}\,M}{8\,N_A\,d\,\rho_{\text{eau}}}\right)^{1/3} = 128\,\text{pm}$.

Exercice 4 : Températures d'ébullition de composés hydrogénés

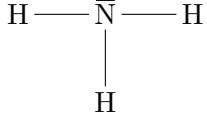
On donne ci-dessous les températures d'ébullition des composés hydrogénés de la colonne 15 du tableau périodique sous la pression atmosphérique.

Composé hydrogéné	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	17	34	78	181	212
Température d'ébullition (°C)	-33	-87	-62	-17	22

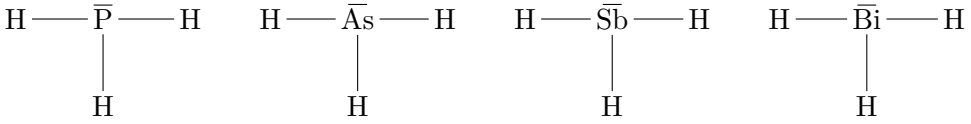
1. Comment appelle-t-on l'ensemble des éléments constituant une colonne dans le tableau périodique ?
2. Donner une représentation de Lewis pour le composé NH_3, puis en déduire une représentation de Lewis pour chacun des autres composés.
3. Quel composé hydrogéné présente une température d'ébullition inattendue par rapport aux autres ?
4. Quelles interactions intermoléculaires sont à l'origine de cette anomalie ?

Correction :

1. L'ensemble des éléments constituant une colonne dans le tableau périodique est une famille.
2. Une représentation de Lewis pour le composé NH_3 est :



Comme les atomes d'une même famille présentent une même configuration électronique pour leurs électrons de valence, on en déduit une représentation de Lewis pour les autres composés :

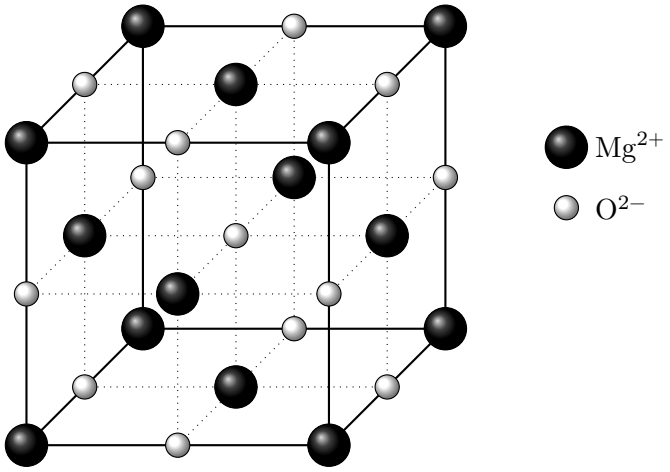


3. Le composé NH_3 présente une température d'ébullition plus élevée que celle attendue, car elle augmente ensuite progressivement en descendant dans le tableau périodique.

4. Cette anomalie s'explique par la présence de liaisons hydrogènes plus fortes pour le composé NH_3, comme l'azote est l'élément le plus électronégatif de la colonne 15, or celles-ci sont responsables d'une augmentation des températures de changement d'état.

Exercice 5 : Cristal d'oxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium MgO est un cristal ionique de paramètre de maille $a = 421\,\text{pm}$ constitué d'un réseau cubique faces centrées de cations magnésium Mg^{2+} intriqué avec un réseau cubique faces centrées d'anions oxygène O^{2-}, comme schématisé ci-dessous.



1. Vérifier que cette structure est en accord avec la formule de l'oxyde de magnésium MgO.

2. Donner la configuration électronique de l'oxygène ($Z = 8$) dans son état fondamental, puis justifier qu'il tend à former des ions O^{2-}.

3. Donner la configuration électronique du magnésium ($Z = 12$) dans son état fondamental, puis justifier qu'il tend à former des ions Mg^{2+}.

4. Déterminer la masse volumique de l'oxyde de magnésium.

On donne :

- les masses molaires : $M_O = 16{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{Mg} = 24{,}3\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- la constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\,\text{mol}^{-1}$.

Correction :

1. La maille contient 8 ions Mg^{2+} sur les coins partagés entre 8 mailles chacun et 6 ions Mg^{2+} sur les faces partagés entre 2 mailles chacun, soit une population : $N_{Mg^{2+}} = 8 \times \dfrac{1}{8} + 6 \times \dfrac{1}{2} = 4$ ions par maille.
La maille contient 1 ion O^{2-} au centre et 12 ions O^{2-} sur les arêtes partagés entre 4 mailles chacun, soit une population : $N_{O^{2-}} = 1 + 12 \times \dfrac{1}{4} = 4$ ions par maille.
Comme il y a autant d'ions Mg^{2+} que d'ions O^{2-}, cette structure est en accord avec la formule de l'oxyde de magnésium MgO.

2. La configuration électronique de l'oxygène est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$.
Il tend à former l'ion O^{2-} en captant deux électrons pour remplir sa sous-couche 2p afin d'obtenir la configuration électronique d'un gaz noble.

3. La configuration électronique du magnésium est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$.
Il tend à former l'ion Mg^{2+} en cédant deux électrons pour vider sa sous-couche 3s afin d'obtenir la configuration électronique d'un gaz noble.

4. La masse volumique est : $\rho = \dfrac{N_{Mg^{2+}}\, m_{Mg^{2+}} + N_{O^{2-}}\, m_{O^{2-}}}{a^3} = \dfrac{N_{Mg^{2+}}\, M_{Mg} + N_{O^{2-}}\, M_O}{N_A\, a^3} = 3{,}59.10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$.