

**Filière Sciences de la Matière Chimie**

**Module de Chimie Descriptive I et Diagrammes de phases**

**Exercices de Chimie Descriptive I**

WWW.TALIB24.COM

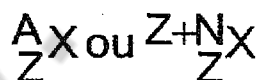
Filière Sciences de la Matière Chimie  
Module de Chimie Descriptive I et Diagrammes de phases  
(Exercices avec solutions de Chimie Descriptive I)

**Exercice 1 : (Tableau périodique)**

- 1/ Où se trouvent  $^1\text{H}$ , D et T dans le tableau périodique ? Serait-il juste de situer l'hydrogène dans la colonne VII<sub>B</sub>.
- 2/ Quelle est la caractéristique chimique importante des halogènes ?
- 3/ Quelle est la caractéristique chimique importante des alcalins ?
- 4/ Quelle est la case appropriée à l'hydrogène dans le tableau périodique ?
- 5/ Expliquer pourquoi les propriétés chimiques du groupe II<sub>B</sub> sont très différentes des éléments de transition. A quel groupe se rattachent-ils plutôt ?
- 6/ Quelles sont les caractéristiques principales des éléments de transition bloc d ?
- 7/ Quelles sont les caractéristiques principales des éléments du bloc f ?  
Y a-t-il d'autres degrés d'oxydation différents du degré le plus fréquent +III pour les lanthanides ?
- 8/ Décrire brièvement les éléments des blocs s et p.

**Solution Exercice 1 : (Tableau périodique)**

1/ L'hydrogène a trois isotopes  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  ou D et  $^3\text{H}$  ou T ( $^1\text{H}$  Hydrogène ou protium H 99,98% ;  $^2\text{H}$  ou D Deutérium D 0,016% ;  $^3\text{H}$  ou T Tritium T  $10^{-4}\%$ ). Sur le tableau périodique, on ne trouve que l'hydrogène. Les isotopes ne sont jamais notés sur le tableau périodique. Le symbole des éléments chimiques X dans le tableau périodique est le suivant :



A est le nombre de masse = Z + N, Z nombre de protons et N nombre de neutrons.  
Z = N si l'élément est neutre.

Les isotopes diffèrent par le nombre de neutrons N et par conséquent par le nombre de masse A.

La raison pour laquelle on ne peut pas situer l'hydrogène dans la colonne VII<sub>B</sub> (avec les halogènes) est que celui-ci (l'hydrogène) a un coefficient d'électronégativité nettement inférieur ( $\chi(\text{H}) = 2,1$ ) à celui des halogènes (entre 4 et 2,2). D'ailleurs les

halogènes ont des coefficients d'électronégativité les plus grands du tableau périodique. Les propriétés chimiques et physico-chimiques des halogènes sont différentes de celles de l'hydrogène.

2/ Colonne VII<sub>b</sub> (le groupe des halogènes) : Les halogènes sont des oxydants, ils ont tendance à capter facilement un électron pour saturer leur couche de valence et posséder la configuration électronique du gaz noble (ou rare) qui les suit dans la classification périodique. Les anions de cette famille possèdent la configuration électronique des gaz nobles de la même période  $ns^2 np^6$ . Les éléments qui constituent la famille des halogènes (F, Cl, Br, I, At) ont une configuration électronique externe  $ns^2 np^5$ . Ils sont très électronégatifs et conduisent à des anions monovalents.



Les halogènes forment surtout des liaisons ioniques.

Même si l'hydrogène en captant un électron prend la configuration électronique du gaz rare ou noble qui le suit : l'hélium He, on ne peut pas le situer dans la colonne des halogènes.

### 3/ Famille des alcalins $ns^1$ .

La famille des alcalins se trouve dans le bloc s : configuration électronique externe :  $ns^1$  (groupe Ia). Cet électron externe est peu retenu.

Ils perdent facilement l'électron de valence de la couche  $ns^1$ .

Première énergie d'ionisation faible (les plus faibles du tableau périodique).

Deuxième énergie d'ionisation très grande

Rayons atomiques assez grands.

Faible électronégativité (la plus faible du tableau périodique).

L'électronégativité des alcalins diminue dans leur colonne (Ia) du lithium Li vers le francium Fr.

Chimie essentiellement ionique.

Caractère réducteur (car ils perdent facilement un électron).

### 4/ Case appropriée à l'hydrogène dans le tableau périodique.

L'hydrogène, en réalité, ne peut être situé ni avec les alcalins ni avec les halogènes.

Sa vraie place est au centre du tableau périodique. Si on le place dans la colonne des alcalins, c'est pour une raison esthétique du tableau périodique et aussi parce qu'il a un seul électron et son électronégativité est faible comme dans le cas des alcalins. Son énergie d'ionisation est élevée (13,6 eV) : la formation du cation  $H^+$  est peu favorisée.

L'hydrogène en captant un électron prend la configuration du gaz rare helium, c'est le cas des halogènes. Mais ses propriétés chimiques sont différentes de celles des halogènes, c'est pour cette raison que l'hydrogène ne peut pas être situé avec la famille des halogènes.

5/ Les propriétés chimiques des éléments du groupe II<sub>b</sub> (Zn solide, Cd solide et Hg liquide) sont très différentes des éléments de transition. Ils se rattachent d'après leurs propriétés chimiques aux alcalino-terreux.

Zn (Z = 30) : [Ar]<sub>18</sub> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>      Cd (Z = 48) : [Kr]<sub>36</sub> 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>

Hg (Z = 80) : [Xe]<sub>54</sub> 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup>

Donc leur configuration électronique externe est ns<sup>2</sup> comme dans le cas des éléments alcalino-terreux (groupe II<sub>a</sub>) dont la configuration électronique est [Gaz rare] ns<sup>2</sup>.

Les trois éléments du groupe II<sub>b</sub> (Zn, Cd, Hg) ont des points de fusion bas par rapport à ceux des métaux de transition d.

6/ Tous les métaux de transition d ont la configuration suivante

[Gaz rare] (n-1)d<sup>x</sup> ns<sup>2</sup> (1 ≤ x ≤ 10).

(rappel : un métal est tout élément qui a tendance à perdre facilement un ou plusieurs électrons pour donner un cation, Métal → Métal<sup>n+</sup> + ne<sup>-</sup>).

Le bloc d contient 3 séries : la série 3d, la série 4d et la série 5d :

- série 3d : du scandium (Sc, Z = 21) au cuivre (Cu, Z = 29). La configuration des éléments de la série 3d est [Argon]<sub>18</sub> 3d<sup>x</sup> 4s<sup>2</sup> (1 ≤ x ≤ 10).

- série 4d : de l'yttrium (Y, Z = 39) à l'argent (Ag, Z = 47). La configuration des éléments de la série 4d est [Krypton]<sub>36</sub> 4d<sup>x</sup> 5s<sup>2</sup> (1 ≤ x ≤ 10).

- série 5d : du lanthane (La, Z = 57) à l'or (Au, Z = 79). La configuration des éléments de la série 5d est [Xenon]<sub>54</sub> 5d<sup>x</sup> 6s<sup>2</sup> (1 ≤ x ≤ 10).

Dans les trois séries, 3d, 4d et 5d, sont groupés trois colonnes notées VIII ; on les appelle les ductiles ou les triades (éléments ayant des propriétés physiques et chimiques semblables. Ces éléments sont :

Fe,	Co,	Ni
Ru,	Rh,	Pd
Os,	Ir,	Pt

7/ Quelles sont les caractéristiques principales des éléments du bloc f?  
Y a-t-il d'autres degrés d'oxydation différents du degré le plus fréquent +III?

**Bloc f** : ce bloc contient deux séries. Il s'agit des lanthanides et des actinides.

- **La série des lanthanides** : du lanthane (La,  $Z = 57$ ) au lutétium (Lu,  $Z = 71$ ). Leur configuration électronique théorique selon KLECHKOWSKY est  $[\text{Xe}]_{54} 4f^x 5d^{0 \text{ ou } 1} 6s^2$  ( $0 \leq x \leq 14$ ). La configuration électronique idéale est  $[\text{Xe}]_{54} 4f^x 5d^1 6s^2$  ( $0 \leq x \leq 14$ ).

- **La série des actinides** : de l'actinium (Ac,  $Z = 89$ ) au laurencium (Lr,  $Z = 103$ ). Leur configuration électronique théorique selon KLECHKOWSKY est  $[\text{Rn}]_{86} 5f^x 6d^{0 \text{ ou } 1 \text{ ou } 2} 7s^2$  ( $0 \leq x \leq 14$ ). La configuration électronique idéale est  $[\text{Rn}]_{86} 5f^x 6d^1 7s^2$  ( $0 \leq x \leq 14$ ).

Le degré d'oxydation le plus fréquent des lanthanides et des actinides est + III, d'après leur configuration électronique idéale.

Les lanthanides ayant des degrés d'oxydation différents du degré le plus fréquent +III sont le cerium  $\text{Ce}^{4+}$  ( $4f^0$ ) et le terbium  $\text{Tb}^{4+}$  ( $4f^7$ ), l'euprimum  $\text{Eu}^{2+}$  ( $4f^7$ ) et l'ytterbium  $\text{Yb}^{2+}$  ( $4f^{14}$ ).

Parmi les ions lanthanides, trois sont isoélectroniques (même nombre d'électrons 61  $e^-$ ) : il s'agit de  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  (gadolinium).

8/ 1- **Première période** : l'hydrogène (H) et l'hélium (He) sont en position à part. L'hydrogène (H,  $Z = 1$ ) n'est pas un alcalin. Il a été placé, au bloc s, avec les alcalins juste pour que le tableau périodique ait une vue esthétique.

2- **Bloc s** : ce bloc comporte deux colonnes. La colonne  $\text{I}_A$  des éléments alcalins de configuration [gaz rare]  $ns^1$  et la colonne  $\text{II}_A$  des éléments alcalino-terreux de configuration [gaz rare]  $ns^2$ . Donc tous les éléments du bloc s ont pour configuration [Gaz rare]  $ns^x$  avec ( $x = 1, 2$ ). Le césium (Cs,  $Z = 55$ ) et le francium (Fr,  $Z = 87$ ) sont des alcalins liquides du bloc s.

Pour les alcalins [gaz rare]  $ns^1$ , la première énergie d'ionisation est faible (arrachement d'un électron  $ns^1$ ), la deuxième est grande (arrachement d'un électron du [gaz rare]).

Pour les alcalino-terreux [gaz rare]  $ns^2$ , la première énergie d'ionisation  $E_1$  est faible (arrachement d'un électron  $ns^2$ ), la deuxième  $E_2$  est aussi faible (arrachement d'un électron  $ns^1$ ).

**Remarque :** Pour les alcalino-terreux,  $E_2$  est environ le double de  $E_1$ .

**3- Bloc p :** ce bloc renferme 6 colonnes  $III_B$ ,  $IV_B$ ,  $V_B$ ,  $VI_B$ ,  $VII_B$  et la colonne **O** (famille des gaz rares ou nobles) qui sont les suivantes :

- Les éléments de la colonne  $III_B$  forment la famille du bore, ils sont appelés les terreux et leur configuration est [Gaz rare]  $ns^2 np^1$ .
- Les éléments de la colonne  $IV_B$  forment la famille du carbone, ils sont appelés les carbonyles et leur configuration est [Gaz rare]  $ns^2 np^2$ .
- Les éléments de la colonne  $V_B$  forment la famille d'azote et leur configuration est [Gaz rare]  $ns^2 np^3$ .
- Les éléments de la colonne  $VI_B$  forment la famille de l'oxygène, ils sont appelés les chalcogènes et leur configuration est [Gaz rare]  $ns^2 np^4$ .
- Les éléments de la colonne  $VII_B$  forment la famille du fluor, ils sont appelés les halogènes et leur configuration est [Gaz rare]  $ns^2 np^5$ .
- Les éléments de la colonne **O** forment la famille des gaz rares ou nobles et leur configuration est [Gaz rare]  $ns^2 np^6$ .

Donc tous les éléments du bloc p ont pour configuration [Gaz rare]  $ns^2 np^x$  ( $1 \leq x \leq 6$ ).

Il y a 6 gaz rares dans le bloc p: helium (He,  $Z = 2$ ), neon (Ne,  $Z = 10$ ), argon (Ar,  $Z = 18$ ), krypton (Kr,  $Z = 36$ ), xenon (Xe,  $Z = 54$ ) et le radon (Rn,  $Z = 86$ ). Il y a aussi 4 autres gaz dans ce même bloc p: l'azote (N,  $Z = 7$ ), l'oxygène (O,  $Z = 8$ ), le fluor (F,  $Z = 9$ ) et le chlore (Cl,  $Z = 17$ ).

Dans le bloc p, il y a deux liquides : le brome (Br,  $Z = 35$ ) et le gallium (Ga,  $Z = 31$ ).

### Exercice 2 : (Tableau périodique)

On considère les sept éléments classés par ordre alphabétique de leur symbole chimique :

Éléments	Al	Be	Ca	Cl	Mg	P	S
R (Å)							
Ei (eV)							
$\chi$							

1/ Ecrire la configuration électronique de ces éléments.

2/ Quels sont les éléments de la même période ?

3/ Quels sont les éléments d'un même groupe ?

4/ Les valeurs des rayons atomiques (Å), classés par ordre croissant, sont :

0.89	0.99	1.02	1.10	1.25	1.36	1.74
------	------	------	------	------	------	------

Attribuer à chaque élément la valeur adéquate.

5/ Les valeurs de l'énergie (ev) de 1<sup>ère</sup> ionisation, classés par ordre croissant, sont :

6.0	6.0	7.7	9.9	10.3	10.6	13.0
-----	-----	-----	-----	------	------	------

Attribuer à chaque élément la valeur adéquate.

6/ Les valeurs de l'électronégativité données par ordre croissant, sont

1.0	1.2	1.5	1.5	2.1	2.5	3.0
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Attribuer à chaque élément la valeur adéquate.

Données : Al et Ca ont la même énergie (ev) de 1<sup>ère</sup> ionisation. Al et Be ont la même électronégativité.

### Solution Exercice 2 : (Tableau périodique)

Éléments	Al	Be	Ca	Cl	Mg	P	S
R (Å)	1,25	0,89	1,74	0,99	1,36	1,10	1,02
Ei (eV)	6,0	9,9	6,0	13,0	7,7	10,3	10,6
$\chi$	1,5	1,5	1,0	3,0	1,2	2,1	2,5
Z	13	4	20	17	12	15	16

### Exercice 3 : (Energies d'ionisation successives d'un métal de transition)

Un élément A de la quatrième période subit une série d'ionisations successives. On a d'abord arraché tous les électrons de valence, ensuite on a éliminé quelques électrons de la sous couche (n-1)p. Le tableau de mesure est le suivant :

n : degré d'oxydation	1	2	3	4	5	6	7	8
Energie d'ionisation	6.74	14.2	30	44	61	129	151	173.7

- 1/ Tracer et commenter la courbe  $\log_{10}(E_i/n) = f(n)$ . Que représente le rapport  $E_i/n$ .
- 2/ En déduire la configuration électronique de A.
- 3/ Quel est le cation le plus stable parmi  $A^{2+}$ ,  $A^{5+}$ ,  $A^{7+}$ .
- 4/ Quelle est la configuration électronique de l'élément B qui est de la même famille que A et qui fait partie de la 7<sup>ème</sup> période. On utilisera pour ceci le radon (Rn, Z = 86).

**Solution Exercice 3 : (Energies d'ionisation successives d'un métal de transition)**

n : degré d'oxydation	1	2	3	4	5	6	7	8
Energie $E_i$ d'ionisation	6.74	14.2	30	44	61	129	151	173.7
$E_i/n$	<b>6,74</b>	<b>7,1</b>	10	11	12,2	<b>21,5</b>	<b>21,57</b>	<b>21,71</b>
$\ln(E_i/n)$	<b>1,908</b>	<b>1,960</b>	2,303	2,398	2,501	<b>3,068</b>	<b>3,071</b>	<b>3,078</b>

1/ L'élément A appartient à la quatrième période (n=4), sa configuration est l'une des suivantes :

s'il appartient au bloc s : [Gaz rare]  $ns^x$  avec (x = 1, 2) : [Gaz rare]  $4s^x$

s'il appartient au bloc d : [Gaz rare]  $(n-1)d^x ns^2$  ( $1 \leq x \leq 10$ ) :

[Gaz rare]  $3d^x 4s^2$

s'il appartient au bloc p [Gaz rare]  $ns^2 np^x$  ( $1 \leq x \leq 6$ ) :

[Gaz rare]  $4s^2 4p^x$  ( $1 \leq x \leq 6$ ).

Selon les valeurs de  $E_i/n$  ou  $\ln(E_i/n)$ , il s'agit d'un élément de transition d de la quatrième période : [Gaz rare]  $3d^x 4s^2$ . C'est la seule configuration pour laquelle il y a arrachement de  $2e^-$  puis  $3e^-$ .

Cette configuration est confirmée par la courbe  $\log_{10}(E_i/n) = f(n)$ .

Arrachement de  $2e^-$  s ( $4s^2$ ) sur la même orbite (couche s) suivi de l'arrachement de  $3e^-$  d ( $3d^3$ ) sur la même orbite (couche d) : il s'agit de l'arrachement de  $5e^-$  de valence  $3d^3 4s^2$  : On a donc d'abord arraché tous les électrons de valence. Ensuite on a éliminé quelques électrons de la sous couche (n-1)p. Il s'agit de l'arrachement de  $3e^-$  de cœur  $3p^3$  de la sous couche  $3p^6$ .

Le rapport  $(E_i/n)$  représente la force d'attraction exercée par le noyau sur les électrons.



$$\frac{E_i}{n} \cong K.Z^* \cdot \left(\frac{e}{r_i}\right)^2 \text{ quand } r_i \text{ diminue}$$

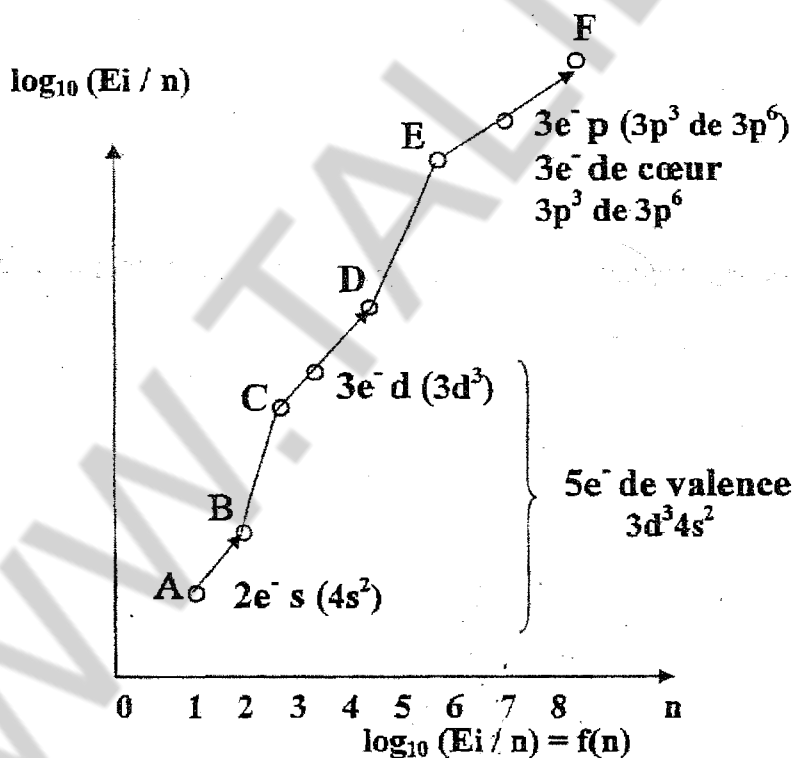
$$\frac{1}{r_i^2} \text{ augmente donc } \frac{E_i}{n} \cong K.Z^* \cdot \left(\frac{e}{r_i}\right)^2 \text{ augmente}$$

$$\ln\left(\frac{E_i}{n}\right) \text{ augmente } K = \text{cte et } Z^* = Z_{\text{effectif}}$$

La force d'attraction ( $E_i / n$ ) exercée par le noyau sur les électrons des couches externes est supérieure à celle des électrons des couches internes qui est supérieure à celle des électrons de cœur (proche du noyau, voir tableau).

2/ La configuration électronique de A est donc [Gaz rare]  $3d^3 4s^2$   
Le gaz rare juste avant la quatrième période est l'argon ( $Z = 18$ ).

**[Argon]<sub>18</sub>  $3d^3 4s^2$  ( $Z = 23$ ) : Vanadium V**



Branche AB : arrachement de  $2e^-$  de l'orbite  $4s^2$   
 Branche BC : saut d'une orbite à une autre  
 Branche CD : arrachement de  $3e^-$  de l'orbite  $3d^3$   
 Branches AB et CD : arrachement de  $5e^-$  de valence.  
 Branche DE : saut d'une orbite à une autre  
 Branche EF : arrachement de  $3e^-$  de cœur l'orbite  $3p$  (ces  $3e^-$  appartiennent à  $3p^6$ ).

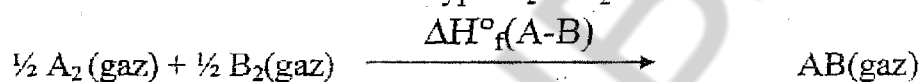
3/  $A^{5+}$  est le cation le plus stable car après arrachement de  $5e^-$ , on obtient la configuration d'un gaz rare [Argon]<sub>18</sub>.

4/ La configuration électronique de l'élément B qui est de la même famille que A et qui fait partie de la 7<sup>ème</sup> période est le Hanium Ha ( $Z = 105$ ).

[Radon]<sub>86</sub>  $5f^{14} 6d^3 7s^2$  ( $Z = 105$ ) : Hanium Ha

**Exercice 4 : (électronégativité selon Pauling et type de liaison)**

En se basant sur les données thermodynamiques d'une molécule de type A-B obtenue à partir de deux autres molécules de type  $A_2$  et  $B_2$  selon la réaction :



$$\Delta H_f^\circ(A-B) = \frac{1}{K^2} |\chi_A - \chi_B|^2$$

$\Delta H_f^\circ(A-B)$  = enthalpie de formation de  $AB(\text{gaz})$  à partir de ses éléments  $A_2(\text{gaz})$  et  $B_2(\text{gaz})$ .

1/ Trouver l'expression de l'électronégativité à l'échelle de Pauling.

2/ On donne les valeurs absolues des énergies de liaison suivantes en kcal / mol.

$H_2$	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$	HF	HCl	HBr	HI
104.2	37.5	58.0	46.1	36.1	135.0	108.1	87.4	71.1

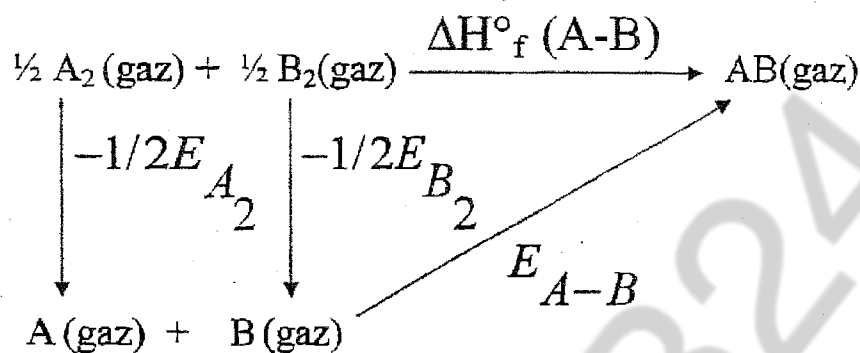
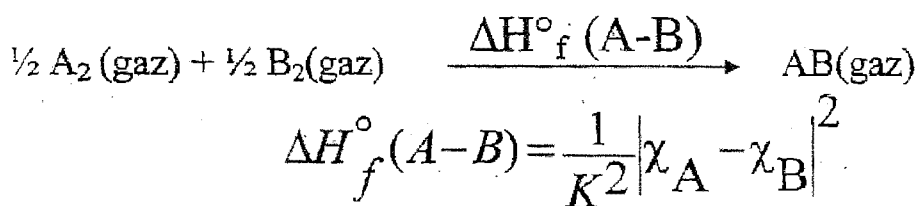
Calculer le coefficient d'électronégativité de chacun des éléments. On donne :

$X_H^P = 2.1$  et  $K = 0.208$  (si les énergies sont en kcal/mol).

3/ Calculer le pourcentage ionique des liaisons. Discuter.

**Solution Exercice 4 : (électronégativité selon Pauling et type de liaison)**

1/ Expression de l'électronégativité à l'échelle de Pauling



$$\Delta H_f^\circ(A-B) = E_{A-B} - 1/2 E_{A_2} - 1/2 E_{B_2}$$

$$\Delta H_f^\circ(A-B) = \frac{1}{K^2} |\chi_A - \chi_B|^2$$

$$\Delta H_f^\circ(A-B) = E_{A-B} - 1/2 E_{A_2} - 1/2 E_{B_2} = \frac{1}{K^2} |\chi_A - \chi_B|^2$$

$$|\chi_A - \chi_B| = k \sqrt{E_{A-B} - 1/2 E_{A_2} - 1/2 E_{B_2}}$$

$$\chi_B = \chi_A + k \sqrt{E_{A-B} - \frac{1}{2}E_{A_2} - \frac{1}{2}E_{B_2}}$$

est l'expression de l'électronégativité à l'échelle de Pauling.

2/ Le tableau des données contient les valeurs absolues des énergies de liaison A-B (H-F, H-Cl, H-Br, H-I), A<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) et B<sub>2</sub> (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) en kcal / mol.

H <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	HF	HCl	HBr	HI
104.2	37.5	58.0	46.1	36.1	135.0	108.1	87.4	71.1

X<sub>H</sub><sup>P</sup> = 2.1 (électronégativité de l'hydrogène selon Pauling) et K = 0.208 (si les énergies sont en kcal/mol).

**Attention** : Les énergies de liaison sont toujours négatives.

**Application numérique** : On prendra A comme hydrogène H et B les halogènes (F, Cl, Br et I)

$$\chi_B = \chi_H + k \sqrt{E_{H-B} - \frac{1}{2}E_{H_2} - \frac{1}{2}E_{B_2}}$$

On trouve  $\chi_F = 3,87 > \chi_{Cl} = 3,18 > \chi_{Br} = 2,93 > \chi_I = 2,43$

F est le plus électronégatif suivi de Cl, Br et I

3/ Pourcentage ionique des liaisons.

Le pourcentage ionique d'une liaison A-B selon Pauling est donné par la relation

$$I_{A-B} = 100 \left( 1 - e^{-\frac{|\chi_A - \chi_B|^2}{4}} \right)$$

Toujours A = H et B = halogène (F, Cl, Br, I) :

$$I_{H-F} = 50,20 > I_{H-Cl} = 21,35 > I_{H-Br} = 12,47 > I_{H-I} = 1,31$$

liaison H-F moitié ionique moitié covalente

liaison H-I 99% covalente liaison H-Br 88% covalente

liaison H-Cl 79% covalente

### Exercice 5 : Liaison hydrogène

- 1/ Définir la liaison hydrogène.
- 2/ Donner un exemple de composés présentant une liaison hydrogène.
- 3/ Comment peut elle être mise en évidence
- 4/ Citer les différents types de liaison hydrogène
- 5/ a/ Le tableau ci-dessous donne les températures d'ébullition des halogénures d'hydrogène HX.

Halogénure d'hydrogène	Téb(°C)
HF	20
HCl	- 85
HBr	- 67
HI	- 35

Interpréter l'évolution observée pour  $n \geq 3$  ( $n$  = nombre quantique principal de l'halogène).

- 5/ b/ A quoi peut-on attribuer la valeur relative au fluorure d'hydrogène
- 6 / Expliquer à l'aide d'un dessin simple et trois lignes au plus, pourquoi l'eau n'est pas un gaz à température ambiante alors que des dérivés hydrogénés de la deuxième période comme  $\text{BH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  le sont.

### Solution Exercice 5 : Liaison hydrogène

1/ La liaison hydrogène est une attraction entre un hydrogène fixé à un atome électronégatif (O, S, N, Cl, F) et un autre atome électronégatif (O, S, N, Cl, F).

La liaison hydrogène est une liaison (attraction) entre deux groupements électronégatifs par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène d'où son nom. Une telle liaison s'établit entre un groupement A porteur d'un hydrogène soit AH (la liaison AH présentant un moment dipolaire) et un atome B du deuxième groupement situé dans une région de haute densité électronique. Le plus couramment, A est un atome d'oxygène ou d'azote et B un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou un halogène (Cl, F).

2/ Exemple de composés présentant une liaison hydrogène :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{HF}$ .

3/ La liaison hydrogène peut être mise en évidence par deux méthodes : spectroscopiques (apparition dans le spectre d'absorption IR d'une bande de vibration de la liaison hydrogène entre 2000 et 2200  $\text{cm}^{-1}$ ) et thermodynamiques

(l'énergie de la liaison H est généralement comprise entre 2 et 10 kcal/mol, ce qui la situe en dessous des énergies des liaisons covalentes (50 à 100 kcal/mol) mais au-dessus des forces de VAN DER WAALS).

4/ Différents types de liaison hydrogène : intermoléculaire (entre deux molécules et intramoléculaire (à l'intérieur d'une même molécule).

5/ a/ Le tableau ci-dessous donne les températures d'ébullition des halogénures d'hydrogène HX.

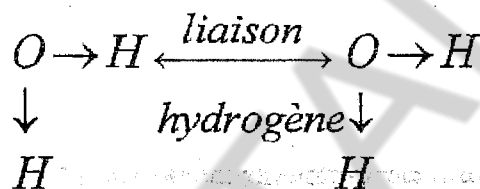
Halogénure d'hydrogène	Téb(°C)
HF	20
HCl	- 85
HBr	- 67
HI	- 35

L'évolution observée pour  $n \geq 3$  ( $n =$  nombre quantique principal de l'halogène : Cl,  $n=3$  ; Br,  $n=4$  et I,  $n=5$ ) est que la température d'ébullition augmente quand  $n$  augmente.

5/ b/ On peut attribuer la valeur relative au fluorure d'hydrogène à l'existence d'une liaison hydrogène dans HF à cause de l'électronégativité de F qui est la plus grande dans le tableau périodique.

6/ L'eau n'est pas un gaz à température ambiante alors que des dérivés hydrogénés de la deuxième période comme  $\text{BH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  le sont.

A température ambiante, l'eau est liquide ( $\text{H}_2\text{O}$  liquide) à cause de l'existence de liaison hydrogène.



**Exercice 6 : Oxydes MO** Les oxydes MO suivants sont de type structural NaCl. ( $r(\text{O}^{2-}) = 1,40\text{\AA}$ ). Sachant que  $a = 2 r(\text{O}^{2-}) + 2 r_i(\text{M}^{2+})$

MO	CaO	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO
Z(M)	20	22	23	25	26	27	28
a(Å)	4,81	4,24	4,10	4,44	4,30	4,26	4,16
$r_i(\text{M}^{2+})$							

1/ Calculer les valeurs des rayons ioniques  $r_i$  des ions  $\text{M}^{2+}$  et placer les dans le tableau.

2/ Y a-t-il d'autres oxydes pour les éléments Ti, V, Mn et Fe.

3/ Tracer et interpréter la courbe représentant  $r_i(M^{2+})$  en fonction du numéro atomique  $Z(M)$ .

**Solution Exercice 6 : Oxydes MO** Les oxydes MO suivants sont de type structural NaCl. ( $r(O^{2-}) = 1,40\text{Å}$ ). Sachant que  $a = 2 r(O^{2-}) + 2 r_i(M^{2+})$

MO	CaO	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO
Z(M)	20	22	23	25	26	27	28
a(Å)	4,81	4,24	4,10	4,44	4,30	4,26	4,16
$r_i(M^{2+})$	1,005	0,72	0,65	0,82	0,75	0,73	0,68

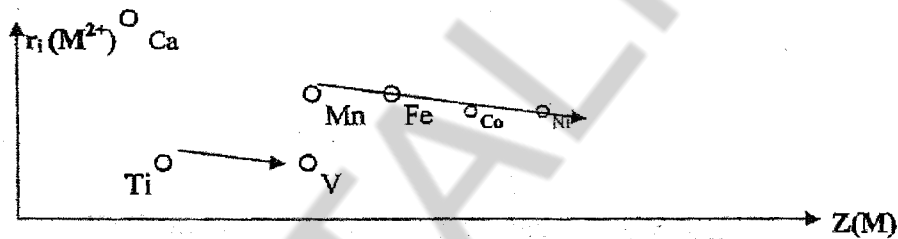
1/ Calcul des valeurs des rayons ioniques  $r_i$  des ions  $M^{2+}$ .

$$a = 2 r(O^{2-}) + 2 r_i(M^{2+}) \text{ donc } r_i(M^{2+}) = [a - 2 r(O^{2-})] / 2 = (a / 2) - r(O^{2-})$$

2/ Les autres oxydes pour les éléments Ti, V, Mn et Fe sont :

TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3/ Courbe représentant  $r_i(M^{2+})$  en fonction du numéro atomique  $Z(M)$



Les rayons de Ca, Mn, Fe, Co et Ni se trouvent sur la même droite. Les éléments Ti et V présentent une anomalie.

### Exercice 7 : Engrais (Eléments N, P et K et composition chimique)

Un engrais ternaire N-P-K a pour spécification 17-17-10. Donner la signification des chiffres 17, 17 et 10. Donner les pourcentages d'azote, du phosphore et du potassium dans cet engrais.

Données :  $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{P}) = 31 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{K}) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Solution Exercice 7 : Engrais (Eléments N, P et K et composition chimique)

N-P-K (17-17-10) correspond à 17% N, 17%  $\text{P}_2\text{O}_5$  et 10%  $\text{K}_2\text{O}$

$M(\text{P}_2\text{O}_5) = 142 \text{ g.mol}^{-1}$      $M(\text{K}_2\text{O}) = 94 \text{ g.mol}^{-1}$

$$\%P (\text{P}_2\text{O}_5) = 2 \times 31 / 142 = 43,7\% \text{ P}$$

$$\%K (\text{K}_2\text{O}) = 2 \times 39 / 94 = 83\% \text{ K}$$

43,7% P correspond à 100%  $\text{P}_2\text{O}_5$

X % P correspond à 17%  $\text{P}_2\text{O}_5$     Donc X = 7,4% P

83% K correspond à 100%  $\text{K}_2\text{O}$

Y % K correspond à 10%  $\text{K}_2\text{O}$     Donc Y = 8,3% K

N-P-K (17-17-10) correspond à 17% N - 17%  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 10%  $\text{K}_2\text{O}$

ou 17% N - 7,4% P - 8,3% K

### Exercice 8 : Tableau périodique (les isotopes)

1- Donner une définition précise du terme isotope. Quels sont les isotopes de l'hydrogène ?

2- Le carbone naturel est formé de trois isotopes : le carbone 12 ( $^{12}_6\text{C}$  ; 98,89%), le carbone 13 ( $^{13}_6\text{C}$  ; 1,11%) et le carbone 14 ( $^{14}_6\text{C}$  ; x%).

2-1- Décrire la composition du noyau de chacun des isotopes.

2-2- Connaissant la masse molaire du carbone 12 (12,0000  $\text{g.mol}^{-1}$ ), du carbone 13 (13,0063  $\text{g.mol}^{-1}$ ) et du carbone 14 (14,0032  $\text{g.mol}^{-1}$ ), déterminer le pourcentage du carbone 14, sachant que  $M(\text{C}) = 12,0112 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le carbone naturel.

### Solution Exercice 8 : Tableau périodique (les isotopes)

1- Isotopes : nucléides ayant même nombre de protons (Z) mais des nombres de masses différents. Il s'agit donc du même élément chimique.

Les isotopes de l'hydrogène : L'hydrogène a trois isotopes  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  ou D et  $^3\text{H}$  ou T ( $^1\text{H}$  Hydrogène ou protium H 99,98% ;  $^2\text{H}$  ou D Deutérium D 0,016% ;



$^3\text{H}$  ou **T** Tritium T  $10^{-4}\%$ ). Sur le tableau périodique, on ne trouve que l'hydrogène. Les isotopes ne sont jamais notés sur le tableau périodique.

2-1- Composition du noyau de chacun des isotopes du carbone.  
 $^{12}_6\text{C}$  : 6 protons et 6 neutrons       $^{13}_6\text{C}$  : 6 protons et 7 neutrons  
 $^{14}_6\text{C}$  : 6 protons et 8 neutrons

2-2- La masse molaire du carbone naturel est :

$$M = \sum_i x_i M_i \quad \text{et} \quad \sum_i x_i = 1$$

$x_i$  : abondance naturelle isotopique de l'élément  $A_i$

et  $M_i$  = masse isotopique

$$M = x_{12} M_{12} + x_{13} M_{13} + x_{14} M_{14}$$

$$x_{14} = \frac{M - x_{12} M_{12} - x_{13} M_{13}}{M_{14}} = 2,14 \cdot 10^{-4} \%$$

**Exercice 9 : (électronégativité selon Allred-Rochow des halogènes)**

- 1- Donner la configuration électronique des atomes de F, Cl, Br, I. A quelle famille appartiennent-ils ?
- 2- Quelle explication usuelle donne-t-on à la stabilité des anions de cette famille ?
- 3- Donner la définition de l'énergie de première ionisation et de l'énergie de premier attachement électronique.
- 4- Exprimer l'énergie de la liaison X-X dans la molécule de  $X_2$ . Calculer alors la longueur d'onde maximale de la radiation lumineuse permettant de dissocier une molécule de dichlore en deux atomes de chlore gazeux.
- 5- Définir l'électronégativité d'un élément chimique.
- 6- Dans l'échelle d'Allred-Rochow, l'électronégativité d'un élément est donnée par la relation :

$$X = 3590 (Z^* / r^2) + 0,744$$

r (rayon covalent) en pm

$Z^*$  : charge effective ressentie par les électrons périphériques des atomes étudiés.

Calculer alors l'électronégativité des halogénures F, Cl, Br, I.

Comment varie - t - elle au sein de la classification ?

$Z^*$  est déterminé selon les règles de Slater.

Données :

Élément chimique	F	Cl	Br	I
Numéro atomique	9	17	35	53
rayon covalent en pm	71	99	114	133

Energie de dissociation de  $\text{Cl}_2$  :  $243 \text{ kJ. mol}^{-1}$

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J. s}$  ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m. s}^{-1}$  ;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$N_A$  = nombre d'AVOGADRO

Pour l'électron étudié (s ou p)

$\sigma = 0,35$  pour tout électron du même groupe

$\sigma = 0,85$  pour les électrons de la couche n-1

$\sigma = 1$  pour les électrons des couches n-2 ; n-3

Si l'électron étudié est d ou f,  $\sigma = 1$  pour tout électron d'un groupe inférieur.

### Solution Exercice 9 : (électronégativité selon Allred-Rochow des halogènes)

1- Les configurations électroniques sont respectivement

F  $1s^2 2s^2 2p^5$

Cl  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

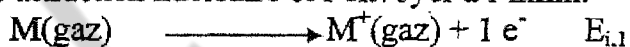
Br  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

I  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$

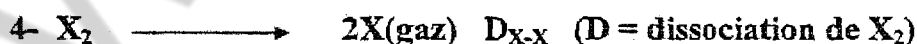
Ces éléments constituent la famille des halogènes : configuration électronique externe  $ns^2 np^5$ .

2- Les anions de cette famille possèdent la configuration électronique des gaz nobles de la même période  $ns^2 np^6$ .

3- L'énergie de première ionisation est l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour l'arracher à l'attraction nucléaire et l'envoyer à l'infini.



L'énergie d'attachement électronique correspond à l'énergie intervenant lors de la fixation d'un électron par un atome.



L'énergie nécessaire à la dissociation est telle que :

$$E \geq D_{\text{Cl-Cl}} \quad \text{ou} \quad hc / \lambda \geq D_{\text{Cl-Cl}} \quad \text{ainsi} \quad \lambda \leq hc / D_{\text{Cl-Cl}} \quad \lambda \leq 492 \text{ nm}$$

5- On appelle l'électronégativité la propension que possède un atome B à attirer à lui le doublet qui le lie à l'atome A dans la molécule A-B.

$$6- \quad X = 3590 (Z^* / r^2) + 0,744$$

$$\text{F:} \quad Z^* = 9 - (6 \cdot 0,35 + 2) = 4,9$$

$$X(\text{F}) = 4,23$$

$$\text{Cl:} \quad Z^* = 17 - (6 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2) = 6,1$$

$$X(\text{Cl}) = 2,98$$

$$\text{Br:} \quad Z^* = 35 - (6 \cdot 0,35 + 18 \cdot 0,85 + 10 \cdot 1) = 7,6$$

$$X(\text{Br}) = 2,84$$

$$\text{I:} \quad Z^* = 53 - (6 \cdot 0,35 + 18 \cdot 0,85 + 28 \cdot 1) = 7,6$$

$$X(\text{I}) = 2,28$$

L'électronégativité décroît avec le numéro atomique Z, à l'intérieur d'une famille.

**Exercice 10 : (électronégativité selon Mulliken des éléments de la colonne Va : N, P, As, Sb)**

Le phosphore est l'élément de numéro atomique  $Z = 13$ .

1- Donner la structure électronique de l'atome de phosphore dans l'état fondamental. Préciser la famille à laquelle il appartient ainsi que le bloc dans lequel il se situe. Retrouver les numéros atomiques des éléments de la même famille et les nommer.

2- On donne les rayons des orbitales de valence des éléments de la colonne du phosphore.

élément	N	P	As	Sb
rayon (pm)	65	100	115	145

Comment se comporte le rayon dans une telle famille ? Justifier.

Comment évolue-t-il sur une période ?

3- Electronégativité de Mulliken.

3-1- Exprimer l'électronégativité  $X_M$  selon Mulliken d'un atome A.

3-2- Calculer l'électronégativité  $X_M$  pour les halogènes dont on donne les énergies d'ionisation et les affinités électroniques.

	Ei (eV)	Ae (eV)
F	17,4	3,40
Cl	13,0	3,62
Br	11,8	3,37
I	10,5	3,06

$k = 0,317$  si Ei et Ae sont en eV

Comment se modifie l'électronégativité au sein d'une famille ?

4- Quelles sont les principales propriétés chimiques des halogènes ?

5- Classer les éléments suivants par énergie d'ionisation croissante ? Justifier : O, F, Ne, Na, Na<sup>+</sup>.

**Solution Exercice 10 : (électronégativité selon Mulliken des éléments de la colonne Va : N, P, As, Sb)**

1- Le phosphore est l'élément de numéro atomique  $Z = 13$ , sa configuration électronique est : P  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

2- En observant le tableau on constate que le rayon atomique diminue lorsqu'on se déplace du bas vers le haut de la classification.

Le rayon de l'O. A. la plus externe est donné par la relation  $r = [(n^*_{ext})^2 / Z^*] \cdot a_0$  où  $a_0$  est la rayon de Bohr.

$Z^*$  : charge effective ressentie par l'électron le plus externe de l'atome.

$n^*$  : nombre quantique principal apparent de cette orbitale.

Donc le rayon augmente avec le nombre quantique principal.

3- 3-1-  $X_M = k (E_i + A_e) / 2$

3-2-  $X_M(F) = 3,3$      $X_M(Cl) = 2,6$      $X_M(Br) = 2,4$      $X_M(I) = 2,15$

l'électronégativité diminue lorsque Z augmente au sein d'une même famille.

4- Les halogènes sont des oxydants, ils ont tendance à capter un électron pour saturer leur couche de valence et posséder la configuration du gaz noble qui les suit dans la classification périodique.

5-  $E_i(Na^+) \geq E_i(Ne) \geq E_i(F) \geq E_i(O) \geq E_i(Na)$

Ne est un gaz noble, sa couche de valence est saturée.

Na est un alcalin, il perd facilement son électron pour acquérir la configuration électronique de Ne.

Na<sup>+</sup> est isoélectronique du néon Ne et de plus, il est chargé.

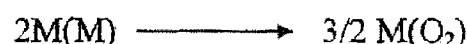
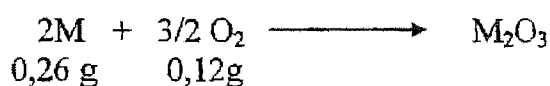
### Exercice 11 : (Tableau périodique et réaction)

0,260 g d'un élément M se combine avec 0,12g d'oxygène pour former le composé  $M_2O_3$ .

- 1- Déterminer la masse atomique de M.
- 2- Si le noyau de cet élément contient 28 neutrons, trouver le numéro atomique Z.
- 3- Déterminer sa configuration électronique et en déduire son groupe et sa période.
- 4- Prévoir les degrés d'oxydation possibles.

### Solution Exercice 11 : (Tableau périodique et réaction)

1- 0,26 g d'un élément M se combine avec 0,12g d'oxygène pour former le composé  $M_2O_3$ .



$$\frac{m(M)}{2M(M)} = \frac{m(O_2)}{\frac{3}{2}M(O_2)} \quad \text{Donc} \quad M(M) = \frac{3}{4} \times \frac{m(M)}{m(O_2)} \times M(O_2)$$

La masse molaire de M est

$$M_M = \frac{3}{4} \times \frac{0,26}{0,12} \times 32 = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2- Soit N nombre de neutrons.  $M = Z + N$       Donc  $Z = M - N = 52 - 28 = 24$

M est le chrome Cr.

3- M est le chrome Cr : sa configuration est

**$[\text{Argon}]_{18} 3d^5 4s^1$  (Z = 24) : Chrome Cr**

4- Les degrés d'oxydation possibles sont +2, +3, +4 et +6.

+2  $\text{Cr}^{2+}$  (CrO)    +3  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )    +4  $\text{Cr}^{4+}$  ( $\text{CrO}_2$ ) et +6  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{CrO}_3$ )

## Energie Réticulaire

L'énergie réticulaire ( $E_{\text{rét}}$ ) d'une substance cristalline est l'énergie mise en jeu lorsqu'une mole d'ions passe de l'infini à une mole d'ions cristallisés. On peut l'obtenir, de deux façons:

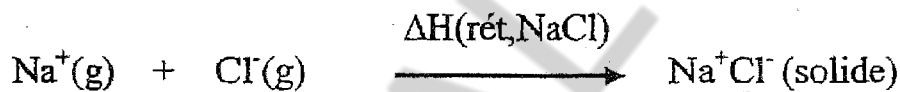
- application du premier principe de la thermodynamique
- recherche de l'énergie électrostatique des ions dans le cristal.

### Méthode thermodynamique: cycle de Born Haber

Un cycle de Born Haber est l'application de la loi de Hess à l'enthalpie de formation d'un solide ionique à 298 K. La loi de Hess suppose que l'enthalpie d'une réaction soit la même, que la réaction ait lieu en une seule étape ou en plusieurs.

Nous prendrons l'exemple du chlorure de sodium (NaCl).

On désire calculer la variation d'enthalpie standard correspondant à la réaction suivante:



Entre l'état initial et l'état final, on peut envisager une suite de réactions dont on connaît les enthalpies:

$$\Delta H^{\circ}\text{f}(\text{NaCl}, \text{s}) = \Delta H^{\circ}\text{sub}(\text{Na}) + E_{\text{i}}(\text{Na}) + 1/2 \Delta H^{\circ}\text{diss}(\text{Cl}_2) - A_{\text{e}}(\text{Cl}) + \Delta H^{\circ}\text{rét}(\text{NaCl}, \text{s})$$

d'où:

---

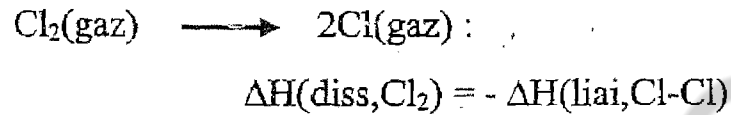
$$\Delta H^{\circ}\text{rét}(\text{NaCl}, \text{s}) = \Delta H^{\circ}\text{f}(\text{NaCl}, \text{s}) - \Delta H^{\circ}\text{sub}(\text{Na}) - E_{\text{i}}(\text{Na}) - 1/2$$

$$\Delta H^{\circ}\text{diss}(\text{Cl}_2) + A_{\text{e}}(\text{Cl})$$

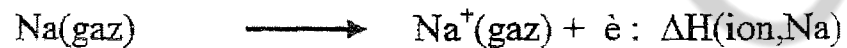
- Enthalpie de sublimation du sodium:



- Enthalpie de liaison de la molécule de chlore:



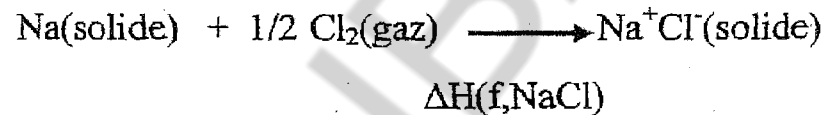
- Energie d'ionisation du sodium:



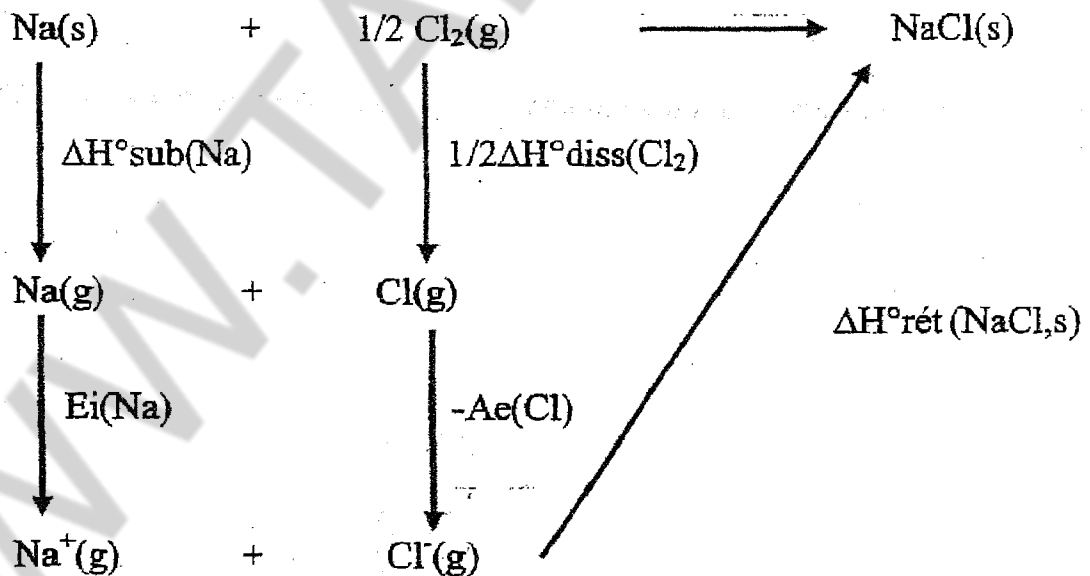
- Affinité électronique du chlore:



- Enthalpie de formation standard du chlorure de sodium:



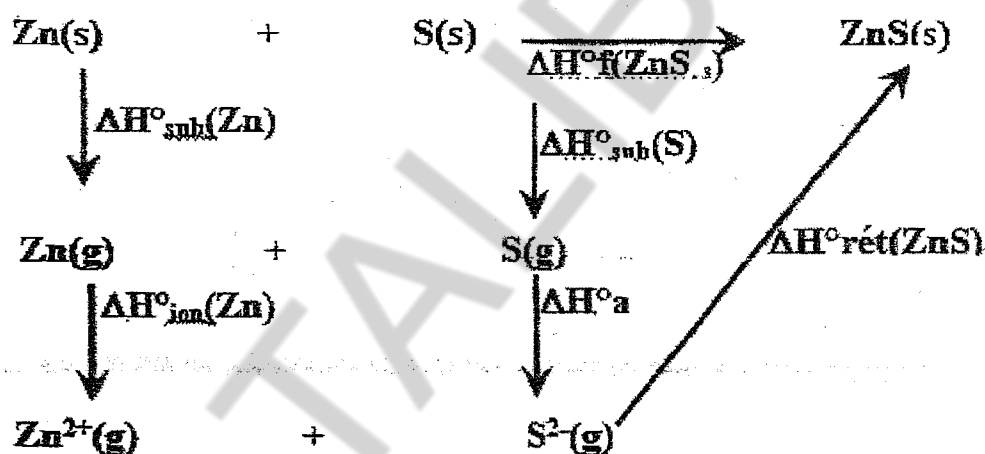
Le cycle de Born Haber pour le chlorure de sodium est le suivant :



Cycle de Born Haber

Etablir le cycle de Born-Haber et en déduire l'énergie réticulaire de ZnS blende.

Données thermodynamiques	
$\Delta H^\circ_f(\text{ZnS}) = -206$	KJ/mole
$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Zn}) = 123$	KJ/mole
$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{S}) = 278.8$	KJ/mole
$\text{Zn(g)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{g}) + 2\text{e}$	
$\Delta H^\circ_i = 2268,8$	KJ/mole
$\text{S(g)} + 2\text{e} \longrightarrow \text{S}^{2-}(\text{g})$	
$\Delta H^\circ_a = 610,8$	KJ/mole
1 Calorie = 4,18 Joule	



$$\Delta H^\circ_{\text{Rét}} = -\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Zn}) - \Delta H^\circ_{\text{ion}}(\text{Zn}) - \Delta H^\circ_a(\text{S}) - \Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{S}) + \Delta H^\circ_f(\text{ZnS})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{Rét}} = -(123) - (2268,8) - 610,8 - 278,8 - 206$$

$$\Delta H^\circ_{\text{Rét}} = -3487,4 \text{ kJ/mole} = -834,31 \text{ kcal/mole}$$



(a) Calculer l'énergie de réseau du chlorure de potassium KCl à l'aide de l'équation de Kapustinskii:

$$U_0 = -[1,214 \times 10^5 v Z_+ Z_- / (r_+ + r_-)] \times [1 - 3,45 / (r_+ + r_-)]$$

(b) Comparer cette valeur à celle obtenue à partir des données thermodynamiques suivantes exprimées en kJ/mol:

Enthalpie de sublimation de K solide:  $\Delta H_s(K) = 89,1$ ;

Potentiel d'ionisation de K:  $I_1(K) = 418$ ;

Energie de dissociation de  $Cl_2$ :  $D(Cl-Cl) = 244$ .

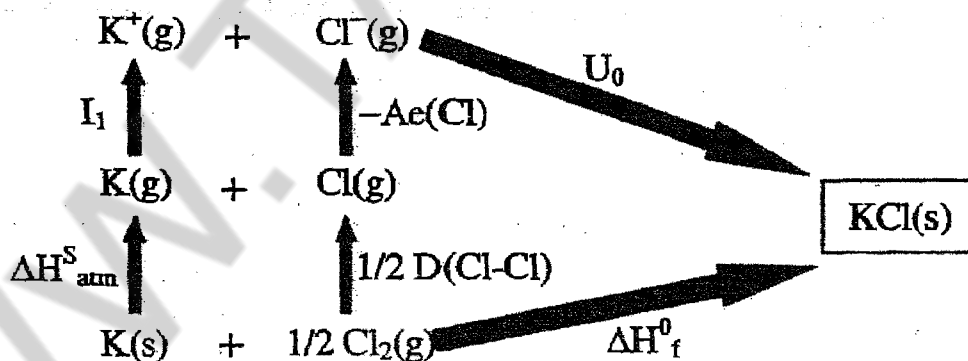
Affinité électronique de Cl:  $Ae(Cl) = 349$ .

Enthalpie de formation de KCl solide:  $\Delta H_f^0 = -436,7$ .

Pour KCl,  $Z_+ = 1$ ,  $Z_- = 1$ ,  $r_{K^+} = 1,52 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl^-} = 1,67 \text{ \AA}$  et  $v = 2$ .

(a) On calcule  $U_0$  à partir de l'équation donnée.  $U_0 = -676 \text{ kJ/mol}$ .

(b) Le cycle de Born-Haber relatif à un cristal de KCl est le suivant:



Ce cycle conduit à:

$$\Delta H^0_f = \Delta H^0_{atm}(Ks) + I_1(K) + \frac{1}{2} D(Cl-Cl) - Ae(Cl) + U_R.$$

Avec les données de l'exercice, on trouve:  $U_R = -717 \text{ kJ/mol}$ . Il y a une différence de  $41 \text{ kJ/mol}$  entre la valeur calculée et celle obtenue à partir du cycle Born-Haber.

- 1) Définir l'énergie réticulaire
- 2) Calculer la valeur expérimentale de l'enthalpie réticulaire molaire de l'oxyde de titane par cycle de Born-Haber

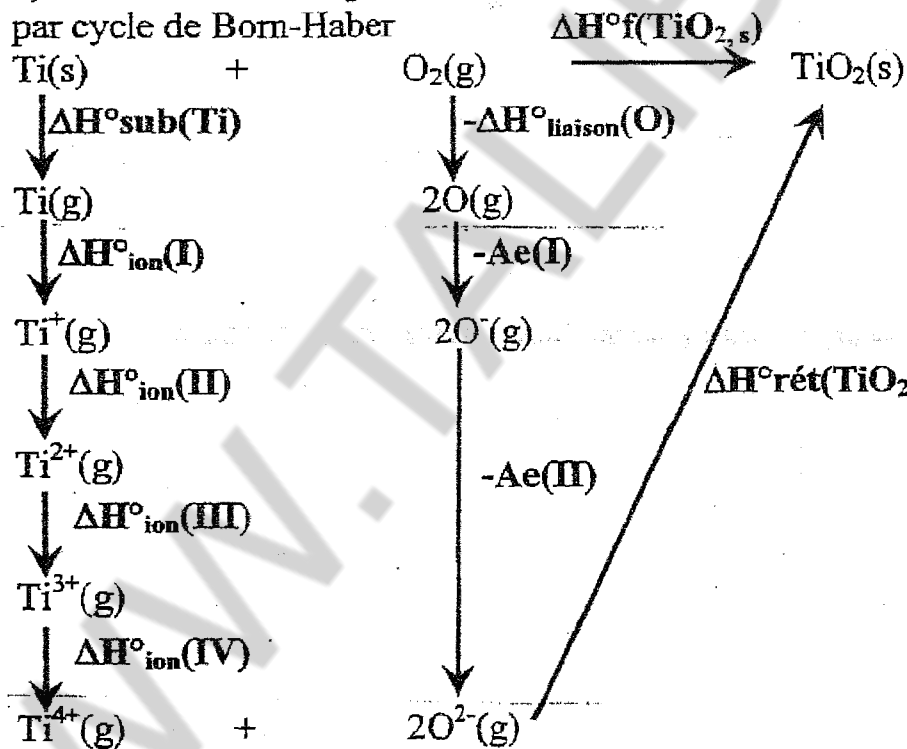
$\Delta H^\circ$	$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Ti})$	$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Ti})$	$\Delta H^\circ_{\text{ion}}(\text{I})$	$\Delta H^\circ_{\text{ion}}(\text{II})$	$\Delta H^\circ_{\text{ion}}(\text{III})$	$\Delta H^\circ_{\text{ion}}(\text{IV})$
Kcal/mole	-225,75	112,6	159,5	317,3	653,5	1003,2

énergie	$\Delta H^\circ_{\text{liaison}}(\text{O})$	Ae(I)	Ae(II)
Kcal/mole	-118,4	34,0	-203,6

1) Définition: L'énergie réticulaire est énergie standard libérée à 0K lors de la formation d'une mole d'un solide ionique cristallisé dans son état standard à partir des ions constitutifs pris à l'état gazeux dans leur état fondamental et ayant le comportement de leur référence (gaz parfait).



2) Calcule de l'enthalpie réticulaire molaire de l'oxyde de titane par cycle de Born-Haber



$$\Delta H^\circ_{\text{Rét}} = -\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Ti}) - \sum \Delta H^\circ_{\text{ion}}(\text{Ti}) + \Delta H^\circ_{\text{Liaison}}(\text{O}) + \text{Ae}(\text{I}) + \text{Ae}(\text{II}) + \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{TiO}_2)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{Rét}} = -(112,6) - [159,5 + 317,3 + 653,5 + 1003,2] - 118,4 + 34 - 203,6 - 225,75$$

$$\Delta H^\circ_{\text{Rét}} = -2759,85 \text{ kcal/mole}$$

### Exercice

On considère les 7 éléments classés par ordre alphabétique de leur symbole chimique:

Éléments	Al	Be	Ca	Cl	Mg	P	S
Z	13	4	20	17	12	15	16

- (a) Ecrire la configuration électronique de ces éléments.  
(b) Quels sont les éléments de la même période? Justifier.  
(c) Quels sont les éléments d'un même groupe? Justifier.  
(d) Les valeurs des rayons atomiques (Å), classés par ordre croissant, sont:

0,89 0,99 1,02 1,10 1,25 1,36 1,74

Attribuer à chaque élément la valeur adéquate. Justifier.

- (e) Les valeurs de l'énergie (eV) de première ionisation, classées par ordre croissant, sont: 6,0 6,0 7,7 9,9 10,3 10,6 13,0.

Attribuer à chaque élément la valeur adéquate. Justifier.

- (f) Les valeurs de l'électronégativité données par ordre croissant, sont: 1,0; 1,2; 1,5; 1,5; 2,1; 2,5; 3,0. Attribuer une valeur à chaque élément. Justifier.

#### (a) Configurations électroniques:

Al:	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^1$ .
Be:	$1s^2$	$2s^2$			
Ca:	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^1$ $4s^2$ .
Cl:	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^5$ .
Mg:	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$ .	
P:	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^3$ .
S:	<del><math>1s^2</math></del>	<del><math>2s^2</math></del>	<del><math>2p^6</math></del>	<del><math>3s^2</math></del>	<del><math>3p^4</math></del> .

(b) Éléments d'une même période, justification: les éléments d'une même période ont la même couche de valence (même valeur de n),

d'où: Mg Al P S Cl  $\in$  3<sup>ème</sup> période (n = 3).

(c) Éléments d'un même groupe, justification: les éléments d'un même groupe ont la même configuration de valence (même nombre d'électrons externes qui détermine l'ordre du groupe),

d'où Be Mg Ca  $\in$  2<sup>ème</sup> groupe.

(d) Rayons atomiques: Compte tenu de leurs configurations électroniques l'emplacement relatif des éléments est le suivant:

n					
2	Be 0,89				
3	Mg 1,36	Al 1,25	P 1,10	S 1,02	Cl 1,02
4	Ca 1,74				

Diagram showing trends: A vertical arrow labeled 'R' points downwards from the top row to the bottom row. A horizontal arrow labeled 'R' points from left to right across the third row.

Justification:

– En allant de haut en bas, dans un groupe, le rayon atomique des éléments augmente, d'où la plus petite valeur est attribuée à Be et la plus grande à Ca.

– En allant de gauche à droite, dans une période, le rayon atomique des éléments diminue, d'où l'attribution du tableau.

(e) Energie de première ionisation ( $I_1$ ): En général, elle diminue en allant de haut en bas, dans un groupe, et elle augmente en allant de gauche à droite, dans une période. Tenant compte de la configuration électronique,

– ( $I_1$ ) diminue légèrement de  $ns^2$  à  $ns^2 np^1$  [ $I_1(s) < (I_1)(p)$ ].

– ( $I_1$ ) diminue légèrement de  $ns^2 np^3$  à  $ns^2 np^4$  (répulsion électronique). D'où le schéma d'évolution de ( $I_1$ ).

n	$s^2$				
2	Be 9,3	$p^1$	$p^2$	$p^3$	$p^4$
3	Mg 7,7	Al 6,0	P 10,6	S 10,3	Cl 13
4	Ca 6,0				

Diagram showing trends: A vertical arrow labeled ' $I_1$ ' points downwards from the top row to the bottom row. A horizontal arrow labeled ' $I_1$ ' points from left to right across the third row.

- La valeur la plus élevée (13 eV) est attribuée à Cl.
- La valeur la plus faible (6 eV) est attribuée à Ca.
- $I_1$  diminue lorsqu'on passe de Mg à Ca (même groupe) et de Mg à Al (s à p dans une même période); ceci permet d'attribuer 6 eV à Al et 7,7 eV à Mg.
- La valeur la plus faible restante (9,3 eV) est attribuée à Be le seul métal restant.
- En allant de P ( $3p^3$ ) à S ( $3p^4$ )  $I_1$  diminue légèrement, d'où 10,6 eV pour P et 10,3 eV pour S.

(f) **Electronégativité  $\chi$** : En général, elle diminue, en allant de haut en bas, dans un groupe et augmente, de gauche à droite, dans une période. La plus faible valeur de est attribuée à Ca ( $\chi=1$ ) et la plus forte à Cl ( $\chi=3$ ). Les autres valeurs sont attribuées, dans le tableau suivant en respectant la tendance général.

n					
2	Be 1,5				
3	Mg 1,2	Al 1,5	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	Ca 1,0				