UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR | FST Faculté des Sciences et Techniques

Année universitaire 2023-2024

Faculté des Sciences et Techniques
Département de Chimie

Séries de Révision

SEMESTRE I

Exercice 1 Période de radionucléide *L1PCSM 2016*

Le noyau d'astate $^{211}_{85}At$ se désintègre par émission α en donnant le noyau fils $^{207}_{83}Bi$.

1.1 Donner l'équation de désintégration de l'astate

1.2 Calculer sa période sachant que $2{,}7.10^{15}$ particules α sont émises lors de la première heure de désintégration d'une masse $m_0 = 10^{-5}$ g d'astate $^{211}_{85}At$ ***.)***

1.3 Quelle masse de At a une activité égale à 10^{-2} Ci. (1 Ci = $3{,}7.10^{-10}$Bq, M(At)=211 u

Réponse : T= 6,972 h ; m = $4{,}67.10^{-7}g$

Exercice 2 : ***Les 3 parties A, B et C sont indépendantes*** *(PCSM 2017*

A)- L'oxygène (Z=8) naturel est constitué des trois isotopes stables ^{16}O, ^{17}O et ^{18}O, il existe aussi un noyau artificiel ^{15}O. L'oxygène ^{16}O est le plus abondant (99,76%). La masse atomique moyenne de l'oxygène est de 15,9993 uma.

1) Donner la composition du noyau de ^{15}O.
2) Déterminer les abondances isotopiques à **0,0001 près** de ^{15}O ; ^{17}O et ^{18}O.
3) Des 2 isotopes ^{17}O et ^{18}O, quel est le plus stable ? justifier par un calcul précis.

B)- Par émission de positon, l'isotope ^{15}O donne de l'azote (Z=7). Sa période de désintégrations étant de T= 122 s :

1) Donner l'équation de la réaction nucléaire et calculer l'énergie dégagée (en J) par la désintégration de 1 mg d'oxygène ^{15}O. On négligera la masse du positon et du neutrino devant celle des autres nucléides.
2) Calculer l'activité A_0 d'un échantillon de cet isotope de masse m_0 = 2g.
3) Calculer la masse désintégrée au bout de 5 minutes.

C)- On considère l'hydrogénoïde associé à l'oxygène ^{16}O dans son état fondamental.

1) Calculer l'énergie nécessaire pour l'amener au 4ème état excité ; en déduire la fréquence ν_1 du photon absorbé.
2) À partir de cet état excité, l'atome absorbe un second photon de fréquence ν_2, l'électron quitte l'édifice avec une vitesse v = 2,2 10^5 m/s. Calculer la fréquence ν_2.

Données : *masses en uma: m(^{15}O) = 15,0030; m(^{16}O) = 15,9949; m(^{17}O) = 16,9991 ; m(^{18}O) = 17,9922 ; m(^{14}N)= 14,0031 ; m(^{15}N)= 15,0001; m_p =1,00727 ; m_n =1,00866 ;*

Exercice 3 ***radioactivité du radium*** *(L1PCSM 2017)*

Le radium fut découvert en 1898 et on isola pour l'occasion un gramme de radium. Le $^{226}_{88}Ra$ est émetteur alpha (α), sa période radioactive est de 1620 ans.

1). Quelle serait en 2024, exprimée en Bq, l'activité d'un gramme de radium dont l'activité en 1898 était d'un curie ; $1Ci = 3{,}7.10^{10}\ dps\ (ou\ Bq)$.

2). Écrire l'équation de cette désintégration radioactive.

3). Calculer en uma la masse théorique du noyau de ^{226}Ra à partir des masses de ses constituants. La masse réelle du noyau de radium $^{226}_{88}Ra$ est 225,97710 u.m.a.

4). Pourquoi la masse réelle est-elle différente de la masse théorique? Calculer son énergie de liaison par nucléon.

5). La masse réelle du noyau de radon $^{222}_{86}Rn$ est de 221,97030 u.m.a, la masse du noyau d'hélium est de 4,00150 u.m.a. Calculer en MeV l'énergie libérée lors de la désintégration d'un noyau de radium 226. Déterminer en J, l'énergie dissipée dans la nature par ce gramme de radium entre sa découverte en 1898 et 2017.

Données : $_{90}Th$; $_{86}Rn$; $_{87}Fr$; $_{91}Pa$, $_{92}U$; m_n=1,00866 u.m.a ; m_p =1,00728 u.m.a;

Exercice 4 (Paris 89) On propose d'étudier une orbitale atomique caractérisée par les nombres quantiques n = 2, *l* =1 et m=0.

a) Donner la nomenclature de cette orbitale

b) Établir les expressions de la fonction d'onde et de la densité électronique de cette orbitale sachant que les fonctions d'onde radiale, de site et azimutale sont respectivement :

$$R_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{(2.r_1)^{3/2}} \times \frac{r}{r_1} \times e^{-\frac{r}{2r}} \quad , \quad \Theta_{1,0}(\theta) = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos\theta \quad \text{et} \quad \Phi_0(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

c) Préciser d'abord dans quelles conditions la densité électronique s'annule et ensuite, si **r =2r₁,** dans quelle direction la densité électronique est maximale. Calculer alors la valeur numérique de cette densité électronique maximale sachant que $r_1 = 5{,}29.10^{-29}$nm.

Réponse : $\Psi^2 = \frac{1}{32\pi} (r_1)^{-5} r^2 e^{-\frac{r}{r_1}}.\cos\theta$; *ψ²= 0 pour r=0 et r=∞ ; ψ^2_{max}=1/8π.(5,29)$^{-3}$.e^{-2}= 3.64.10^{-5}nm*

Exercice 5 ***fonction d'onde et densité de probabilité radiale*** *(L1PCSM 2017)*

L'expression analytique en cordonnées cartésiennes d'une fonction d'onde est donnée par :

$$\psi = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left[\frac{Z}{a_0}\right]^{\frac{3}{2}} \left[\frac{Z}{a_0}\right]^2 exp\left(\frac{-r}{a_0}\right).\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\ (x^2 - y^2)$$

Celle-ci est associée à l'hydrogénoïde $^{A}_{Z}X^{m+}$ d'énergie d'ionisation $I = 122{,}4\ eV$

1) Déterminer la valeur de Z et le nombre quantique principale n de l'orbitale atomique décrite par cette fonction d'onde.

2) Exprimer cette fonction d'onde en coordonnées sphériques

3) A partir d'un raisonnement rigoureux, déterminer la valeur du nombre quantique secondaire *l*, sachant que cette orbitale atomique n'est pas de type *np*

4) Donner le nom de cette orbitale atomique et faire sa représentation symbolique.

5) Définir ses propriétés de symétrie et les axes privilégiés.

6) Déterminer la densité de probabilité radiale en fonction de Z et r, et calculer les valeurs des points les moins probables de retrouver l'électron.

Donnée : E₀ =13,6 eV

Exercice 4 : ***Fonctions d'onde et probabilité de présence*** *(L1PCSM 2021)*

1) Un photon est absorbé par l'hydrogénoïde Co^{X+} dans son état fondamental. L'électron est alors éjecté avec une vitesse $\vec{\mathbf{v}}$. Après son éjection de l'hydrogénoïde Co^{X+}, l'électron est animé d'une vitesse égale à *v*=5,5.10^3 m/s. Calculer :

a) L'incertitude minimale Δx sur sa position si l'erreur relative sur sa vitesse est $\frac{\Delta v}{v} = 0{,}02$.

b) La longueur d'onde λ_2 associée à cet électron (en nm).

2) La fonction d'onde associée à cet électron est $\Psi(x) = A(1 + i\cos x)$ pour $-\pi < x < \pi$. Donner l'expression de la densité de probabilité dP(x), calculer la constante de normalisation A.

1) Calculer de 2 manières différentes la probabilité de trouver l'électron dans l'intervalle $\left[-\frac{\pi}{2}; 0\right]$.

$$Données: cos^2 x = \frac{1}{2}(1 + \cos 2x)\ et\ \int \cos\alpha x\ dx = \frac{1}{\alpha}\sin\alpha x$$

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR | FST Faculté des Sciences et Techniques

Année universitaire 2023-2024

Faculté des Sciences et Techniques
Département de Chimie

Séries de Révision

SEMESTRE II

Exercice 1 Configuration Électronique de l'Argent ($_{47}Ag$) *(L1PCSM 2016)*

1°)- Écrire la configuration électronique de l'argent dans son état fondamental prévue par la règle de Klechkowski. Identifier les électrons de valence et les électrons de cœur.

2°)- L'argent présente une anomalie de remplissage. La configuration électronique réelle est $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^1$. Comment expliquer la stabilité supplémentaire de cette configuration comparée à celle de Klechkowski ?

3°)- Quelle est la position de l'argent dans le tableau période. À quel bloc du tableau périodique appartient cet élément ?

4°)- Écrire la configuration électronique de l'ion Ag^+ dans son état électronique fondamental. En utilisant les règles de Slater, calculer l'énergie $\mathbf{I_1}$ (en eV) de première ionisation de l'argent.

5°)- Expérimentalement, cette énergie vaut 7,6 eV. Proposer une explication justifiant la différence observée entre la valeur expérimentale et la valeur calculée avec le modèle de Slater.

Exercice 2 : Propriétés des éléments dans la classification périodique *(L1PCSM_2021)*

1) Donner les structures simplifiées ou contractées du gallium ($_{31}Ga$) et du niobium ($_{41}Nb$). Déduire leurs rangs dans les périodes et dans les colonnes du tableau périodique.

2) Donner la structure électronique et le numéro atomique de l'élément X; se trouvant dans la même colonne que le gallium et la même période que le niobium (le nom n'est pas demandé).

3) Calculer l'énergie de 1ère ionisation de X et sans faire de calculs comparer la avec celle de l'antimoine ($_{51}Sb$).

4) Sachant que l'affinité électronique de X est égale à 37 $kJ.mol^{-1}$, calculer l'électronégativité de X dans l'échelle de Mulliken.

Données : $1eV = 1{,}602.10^{-19}J$; $E_0 = 13{,}6\ eV$ $N = 6{,}023.10^{23}mol^{-1}$

Problème **Énergie d'ionisation et numéro atomique (PC1 Juin 2009)**

On étudie les variations de l'énergie d'ionisation en fonction de Z (pour $3 \leq Z \leq 10$, deuxième période de la classification des éléments). La table suivante indique que l'énergie de première ionisation I_1 est une fonction croissante de Z à l'intérieur d'une période, $I_1 = I_1(Z)$.

Éléments	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
N° atomique Z	3	4	5	6	7	8	9	10
I_1 (expérimental), eV	5,39	9,32	8,30	11,26	14,54	13,61	17,42	21,60
I_1 (calculé), eV								

1°)- Quelles anomalies observe-t-on entre Be et B puis entre N et O ?

2°)- Trouver une explication à ces anomalies.

3°)- En vous inspirant de l'indication ci-dessous donnée, écrivez la configuration de groupe de l'ion X^+ en fonction de Z.

4°)- Déterminer alors cette fonction $I_1(Z)$ et comparer les résultats obtenus aux résultats expérimentaux. Interprétez l'ensemble des résultats.

On exprimera I_1 (Z) sous la forme : $\mathbf{I_1 (Z) = aZ^2 + bZ + c}$; (a, b, c étant des constantes à déterminer).
On utilisera cette formule pour compéter la dernière ligne de la table ci-dessus.
Indication : Si X est un élément de la deuxième période de numéro atomique Z, sa configuration de groupe peut s'écrire $X: /1s/^2 /2s2p/^{Z-2}$

Réponses : 1°) Anomalies :I_1 ($_5$B) < I_1 ($_4$Be) et I_1 ($_8$O) < I_1 ($_7$N).3°) $X^+: /1s/^2 /2s2p/^{Z-3}$ 4°)

Exercice 3: (Paris 84, concours)
1°) Répondre aux questions suivantes :
a) Un élément contient des électrons dans une sous couche de type *f.* Quel doit être la valeur minimum du nombre quantique principal n caractérisant ces électrons ?
b) Quelle couche électronique serait la première à avoir une sous couche g
2°) Quelles orbitales atomiques sont désignées par la somme des nombres quantique $n+l= 4$?
3°) Parmi les éléments suivants $_3$Li ; $_7$N ; $_9$F ; $_{13}$Al et $_{18}$Ar
- a) Lequel a l'énergie d'ionisation la plus élevée ? la plus faible ?
- b) Lequel doit être chimiquement inerte
- c) Lequel donnera plus facilement un anion

4°) Le numéro atomique de l'élément Sn es de 50
- a) A quelle période appartient-il
- b) Déterminer son numéro de colonne et illustrer la structure électronique de sa couche externe au moyen des cases quantiques

Exercice 4 Énergie Orbitalaire (Juillet 2004)

1°)- Écrire la configuration électronique du Cobalt (Z=27), à l'état fondamental. Les électrons de valence sont les électrons des orbitales atomiques 3d et 4s. Qu'appelle-t-on électrons de valence. Combien cet atome possède-t-il d'électrons de cœur ?

2°)- Calculer, en utilisant le modèle de Slater, les différentes charges effectives Z* subies par les électrons d'un atome de Cobalt à l'état fondamental.

3°)- Calculer, l'énergie E(Co) selon Slater d'un atome de Cobalt dans son état fondamental. Cette énergie E(Co) peut se mettre sous la forme : $\mathbf{E(Co) = E_{coeur}(Co) + E_{val}(Co)}$ où $E_{cœur}$ (Co) et E_{val}(Co) représentent respectivement l'énergie globale des électrons de cœur et de valence. On calculera séparément chacun des 2 termes.

4°)- On souhaite vérifier si la première ionisation du Cobalt dans son état fondamental correspond à l'arrachement d'un électron 4s ou d'un électron 3d. Pour cela, on va comparer, à l'aide du modèle de Slater, l'énergie d'ionisation dans les 2 cas.

4. 1.- Donner la configuration électronique de Co^+ produit par arrachement d'un électron 3d. Calculer l'énergie $E(Co^+)_{3d}$ de l'ion Cobalt. En déduire $\mathbf{I_{3d}}$ l'énergie d'ionisation du Cobalt dans le cas où l'ion est produit par l'arrachement d'un électron 3d.

4. 2.- Donner la configuration électronique de Co^+ produit par arrachement d'un électron 4s. Calculer l'énergie $E(Co^+)_{4s}$ de l'ion Cobalt. En déduire $\mathbf{I_{4s}}$ l'énergie d'ionisation du Cobalt dans le cas où l'ion est produit par l'arrachement d'un électron 4s.

5°)- En conclusion, quel doit être, d'après le modèle de Slater l'électron arraché.

6°)- Si I_{nl} est l'énergie d'extraction d'un électron d'une orbitale nl du Cobalt à l'état fondamental, classer par ordre croissant, dans le cadre du modèle de Slater et sans faire de calculs : I_{1s} ; I_{2s} ; I_{2p} ; I_{3s}. Justifier**..**

Exercice5 : Autour de l'atome de Bore ($_5$B) (*L1PCSM 2017)*
Le bore réagit avec le fluor ($_9$F) pour donner le trifluorure de bore BF_3.
E-1 Donner la structure de Lewis de BF_3
E-2 Le moment dipolaire expérimental μ et la longueur de la liaison (B – F) dans BF_3 sont respectivement 5,378 D (debye) et 1,300 Å. Déduire de ces données le caractère ionique δ de la liaison B – F. (*$1D = 3.33.10^{-30}$ C.m)*
E-3 En utilisant la théorie VSEPR, donner la géométrie de BF_3. Déduire l'angle $\widehat{FBF}$.
E-4 Donner le type d'hybridation et la nature des liaisons dans la molécule sachant que les liaisons dans BF_3 sont parfaitement identiques.