



UNIVERSITE DE MONTPELLIER
FACULTE DES SCIENCES



Session : 1 Durée de l'épreuve : 2 heures Date : 09/01/18

Licence 1^{ère} année Code de l'UE : L1- HLCH101 Chimie Générale

Matériels et documents autorisés : aucun (téléphone portable interdit) excepté les calculatrices non programmables, non graphiques et à mémoire volatile.

SUJET : REPONDRE SUR CETTE FEUILLE

Série : **Groupe :**

Numéro d'anonymat :

1- Données à lire absolument avant de commencer à répondre aux questions.

1.1- Données numériques : $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s ; $c = 3,00 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ ; 1,00 eV = $1,60 \cdot 10^{-19}$ J,
 $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹, 1 pm = 10^{-12} m.

1.2- Lorsqu'une géométrie d'un système chimique est demandée, il est demandé d'appliquer la méthode VSEPR également appelée méthode de Gillespie.

1.3- Lorsqu'une structure de Lewis est demandée, vous devez indiquer **tous** les doublets électroniques. Lorsque le système est décrit par plusieurs structures de Lewis limites (également appelées structures mésomères), vous devez **toutes** les représenter ainsi que la structure moyenne (également appelée structure hybride de résonance) décrivant le système. Les charges formelles portées par les atomes doivent être indiquées sur les structures de Lewis ainsi que les charges moyennes sur les structures de Lewis moyennes.

1.4- Premières lignes du tableau périodique :

1 (Ia)		2 (IIa)												13 (IIIa)	14 (IVa)	15 (Va)	16 (VIa)	17 (VIIa)	18 (VIIIa)
1,01 H		9,01 He																4,00 He	
6,94 Li		9,01 Be																20,18 Ne	
3 Na		4 Mg																39,95 Ar	
22,99 K		24,31 Ca		44,96 Sc	47,88 Ti	50,94 V	52,00 Cr	54,94 Mn	55,85 Fe	58,93 Co	58,69 Ni	63,55 Cu	65,39 Zn	69,72 Ga	72,61 Ge	74,92 As	78,96 Se	79,90 Br	83,80 Kr
19 Rb		20 Sr		21 Y	22 Zr	23 Nb	24 Mo	25 Te*	26 Ru	27 Rh	28 Pd	29 Ag	30 Cd	31 In	32 Sn	33 Sb	34 Te	35 I	36 Xe
85,47 Cs		87,62 Ba		88,91 Lu	91,22 Hf	92,91 Ta	95,94 W	101,07 Re	102,91 Os	106,42 Ir	107,87 Pt	112,41 Au	114,82 Hg	114,82 Tl	118,71 Pb	121,75 Bi	127,60 Po*	126,90 At*	131,29 Rn*
37 Rb		38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Te*	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
132,91 Cs		137,33 Ba		174,97 Lu	178,49 Hf	180,95 Ta	183,85 W	186,21 Re	190,21 Os	192,22 Ir	195,08 Pt	196,97 Au	200,59 Hg	204,38 Tl	207,21 Pb	208,98 Bi	Po*	At*	Rn*
55		56		71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86

Masse atomique relative, donnée avec deux décimales → M_r
 Nombre atomique → Z ← Symbole de l'élément

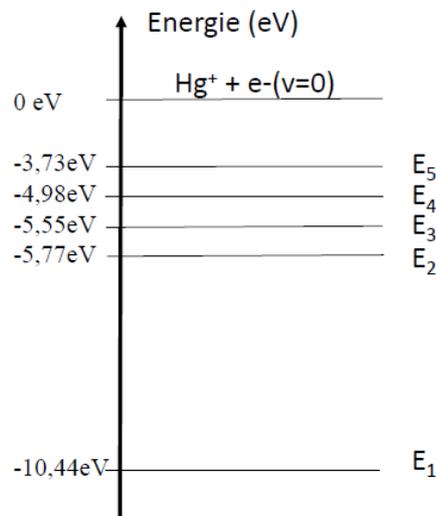
1.5- Electronegativité des atomes

H							
2,1							
Li	Be	B	C	N	O	F	
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	
0,8	1,0	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	
0,8	1,0	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5	

2- Toute réponse doit être justifiée. La qualité de la rédaction et de la présentation sera prise en compte.

1- Le Mercure, Hg, Z=80 (4,5 pts/40pts)

Les niveaux d'énergie du mercure, atome polyélectronique, sont quantifiés comme le sont les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. Leur position est donnée sur la figure ci-dessous sur laquelle E_1 indique l'état fondamental et $E=0\text{eV}$ correspond au mercure ionisé (Hg^+).



1.1- Que signifie que les niveaux d'énergie sont quantifiés ?

1.2- Quelle est la plus grande longueur d'onde exprimée en picomètre dans le vide des radiations que peut absorber un atome de mercure à l'état fondamental ?

1.3- Que se passe-t-il si l'on envoie une lumière dont les photons ont une énergie de 6,4 eV sur l'atome de mercure initialement à l'état fondamental ? Même question pour une énergie de 12,3 eV.

1.4- A partir du diagramme, expliquer l'émission d'un photon de longueur d'onde $\lambda_1=254$ nm.

1.5- Donner la structure électronique fondamentale de Hg et Hg⁺. Indiquer les électrons de valence.

2- Etude comparée des composés à base d'oxygène et de soufre (29,5 pts/40 points)

2.1- Comparaison des propriétés atomiques des atomes d'oxygène et de soufre.

2.1.1- Représenter les orbitales décrivant les électrons de valence de l'oxygène et du soufre en adoptant une échelle équivalente afin d'indiquer la taille relative des orbitales de valence du soufre par rapport à celles de l'oxygène. Justifier la différence de taille.

2.1.2-Expérimentalement, les énergies de première ionisation des deux éléments (O et S) valent 13,6 eV et 10,3 eV. Quel est l'atome (entre O et S) ayant la plus forte énergie d'ionisation ? Justifier.

2.2- Considérons les composés solides ioniques Ca_xO et Li_yO (x et y devant être déterminées à la question 2.2.2).

2.2.1- Qu'est-ce qu'un composé solide ionique ? Sa température de fusion est-elle élevée (supérieure à 100°C), intermédiaire (comprise entre -100°C et +100°C) ou faible (inférieure à -100°C). Donner un exemple de composé ionique.

2.2.2- Déterminer x et y. Justifier votre réponse.

2.3- CaO_2 et CaO existent. Quelles sont les entités qui les constituent ?

2.4- Nombre de liaisons chimiques établies par les atomes d'oxygène et de soufre.

2.4.1- Combien de liaison(s) chimique(s) peut établir un atome d'oxygène ne portant pas de charge formelle ? Illustrer votre réponse en considérant la molécule obtenue en liant l'oxygène à un ou plusieurs atomes de fluor. Indiquer la géométrie, la polarité de la molécule obtenue ainsi que le degré d'oxydation de l'oxygène.

NB : Si l'atome d'oxygène peut établir différents nombres de liaison, on donnera un exemple de molécule dans laquelle l'oxygène est lié à des atomes de fluor pour chacun de ces nombres de liaison. On indiquera pour chacun des systèmes fluorés la géométrie et la polarité de la molécule d'une part ainsi que le degré d'oxydation porté par l'atome d'oxygène d'autre part.

2.4.2- Combien de liaison(s) chimique(s) peut établir un atome de soufre ne portant pas de charge formelle ? Illustrer votre réponse en considérant la molécule obtenue en liant le soufre à des atomes de fluor. Indiquer la géométrie, la polarité de la molécule obtenue ainsi que le degré d'oxydation du soufre.

NB : Si l'atome de soufre peut établir différents nombres de liaison, on donnera un exemple de molécule dans laquelle le soufre est lié à des atomes de fluor pour chacun de ces nombres de liaison. On indiquera pour chacun des systèmes fluorés la géométrie et la polarité de la molécule d'une part ainsi que le degré d'oxydation porté par l'atome de soufre d'autre part.

2.5- Composés oxygénés du soufre : Donner la structure de Lewis de SO, SO₂, SO₃ ainsi que la géométrie des deux derniers. Indiquer le degré d'oxydation du soufre dans ces trois systèmes. L'atome de soufre est l'atome central dans ces systèmes.

2.6- Etude comparée de O₂ et O₃ (ozone)

2.6.1- Donner la structure de Lewis de O₂ et O₃ (ozone).

2.6.2- La molécule O₃ est-elle coudée ou linéaire ? Est-elle polaire ?

2.6.3- Les longueurs de liaison dans O₂ et O₃ sont-elles les mêmes ? Si ce n'est pas le cas, quelles sont celles qui sont les plus longues ?

2-7- Nombre de liaisons d'un atome d'oxygène portant soit une charge formelle positive soit une charge formelle négative.

2.7.1- Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'oxygène portant une charge formelle positive +1 ? Donner un exemple lorsque l'atome d'oxygène est relié à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Donner sa géométrie et le degré d'oxydation de l'oxygène.

2.7.2-Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'oxygène portant une charge formelle négative -1? Donner un exemple lorsque l'atome d'oxygène est relié à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Donner le degré d'oxydation de l'oxygène.

2.8- Etude comparée de H₂O et H₂S.

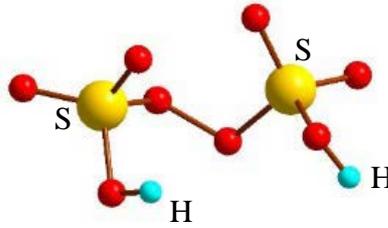
2.8.1- Comparer la polarité des molécules H₂O et H₂S. Justifier votre réponse.

2.8.2-Quelle est la nature des interactions assurant la cohésion du solide dans la glace (H₂O solide) et dans H₂S solide ? Comment appelle-t-on ces interactions ? A quoi sont-elles dues ?

2.8.3- Comparer alors les températures de fusion de H₂O et H₂S ? Puisque la température de fusion de l'eau est 0°C sous une pression de 1 bar, celle de H₂S est-elle supérieure ou inférieure à 0°C ?

2.9- Structure de Lewis, géométrie et propriétés acido-basiques de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

La structure de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est représentée ci-dessous en modèle éclaté.



2.9.1- Donner la structure de Lewis de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

2.9.2- Donner la géométrie locale autour des deux atomes de soufre ainsi qu' autour des quatre atomes d'oxygène non terminaux.

2.9.3- Sachant que les propriétés acides d'une molécule dans l'eau supposent l'existence d'une liaison polarisée AH avec A plus électronégatif que H, cette molécule possède-t-elle des propriétés d'un mono-acide, di-acide, tri-acide... ?

3- Le Nickel ($Z(\text{Ni})=28$, $M(\text{Ni})=$ masse molaire de $\text{Ni}=58,69 \text{ g mol}^{-1}$) (6 pts/40 pts)

3.1- Donner la configuration électronique fondamentale du nickel (Ni) en identifiant les électrons de cœur et les électrons de valence. On représentera par des cases quantiques les électrons de valence.

3.2- Considérons le nickel à l'état solide adoptant une structure cubique à faces centrées et de masse volumique $\rho(\text{Ni})$ égale à $8,902 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. On suppose que les atomes de nickel sont représentés par des sphères de rayon R .

3.2.1- Définir la masse volumique. Donner la masse volumique du nickel dans les unités du système international (SI).

3.2.2- Représenter la maille d'une structure cubique à faces centrées. On notera, a , la longueur du côté du cube.

3.2.3- Combien d'atomes possède une maille cubique à faces centrées ?

3.2.4- Selon quelle(s) direction(s) les atomes sont-ils tangents ? En déduire la relation entre R et a .

3.2.5- Donner l'expression de la masse volumique du nickel, $\rho(\text{Ni})$, cristallisant en cubique à faces centrées en fonction de a , N_A , $M(\text{Ni})$? En déduire l'expression de a (longueur d'un côté du cube) en fonction de $\rho(\text{Ni})$, N_A et $M(\text{Ni})$.

3.2.6- En déduire l'expression du rayon R en fonction de $\rho(\text{Ni})$, N_A , $M(\text{Ni})$.

3.2.7- En déduire la valeur numérique de R en pm. Vous vérifierez que l'ordre de grandeur est satisfaisant pour décrire le rayon d'un atome.

3.2.8- Après avoir défini ce qu'est la compacité, calculer la compacité de cette structure. Vérifier que votre résultat numérique peut bien décrire une compacité.