



**UNIVERSITE DE MONTPELLIER**  
**FACULTE DES SCIENCES**



Session : 2 Durée de l'épreuve : 2 heures  
 Date : 14/06/16  
 Documents autorisés : Aucun  
 Licence 1<sup>ère</sup> année  
 Matériels autorisés : calculatrice (téléphone portable interdit)

# SUJET : REpondre SUR CETTE FEUILLE

Série :  Groupe :

Numéro d'anonymat :

## Recommandations

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

## Données

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ;  $1,00 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ,  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**Tableau périodique des éléments**

Masse atomique relative, donnée avec deux décimales																		M. X		Symbole de l'élément														
Nombre atomique																		Z																
1 (Ia)																	18 (VIIIa)																	
1 H	2 (IIa)															19,00 F	20,18 Ne																	
3 Li	4 Be															26,98 Al	28,09 Si	30,97 P	32,07 S	35,45 Cl	39,95 Ar													
5 Na	6 Mg	3 (IIIb)	4 (IVb)	5 (Vb)	6 (VIb)	7 (VIIb)	8 (VIIIb)			11 (Ib)	12 (IIb)	13 (IIIa)	14 (IVa)	15 (Va)	16 (VIa)	17 (VIIa)	2 He																	
11 K	12 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																	
19 K	20 Ca	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc*	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																	
37 Rb	38 Sr	57-70	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po*	85 At*	86 Rn*																
87 Fr*	88 Ra*	89-102	103 Lr*	104 Rf*	105 Db*	106 Sg*	107 Bh*	108 Hs*	109 Mt*	110 Uun*	111 Uuu*	112 Uub*																						
																		138,92 La	140,12 Ce	140,91 Pr	144,24 Nd	Pm*	150,36 Sm	151,97 Eu	157,25 Gd	158,93 Tb	162,50 Dy	164,93 Ho	167,26 Er	168,93 Tm	173,04 Yb			
																		Ac*	232,04 Th	231,04 Pa	238,03 U	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	No*			
																		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102			

\* : Éléments n'ayant pas de nucléide (isotope) de durée de vie suffisamment longue et n'ayant donc pas une composition terrestre caractéristique.

## I- Questions de cours (6 pts)

1- L'énergie d'un électron dans un atome est quantifiée : que cela signifie-t-il ?

Seules certaines énergies sont permises

2- Qu'est-ce que la règle de Klechkowski ? Appliquer la à la détermination de la structure électronique fondamentale du plomb (Pb).

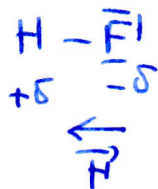
Dans un atome polyelectronique, les sous-couches se remplissent par valeurs croissantes de  $(n+l)$ . Pour deux valeurs égales de  $n+l$ , c'est la sous-couche correspondant à la plus petite valeur de  $n$  qui se remplit en premier.

1s  
~~2s 2p~~  
~~3s 3p 3d~~  
~~4s 4p 4d 4f~~  
~~5s 5p 5d 5f~~  
~~6s 6p 6d~~

Pb =  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$   
 $5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

3- Qu'est-ce qu'une molécule polaire ? Donner en un exemple en représentant le sens de son moment dipolaire.

Molécule polaire : possède un moment dipolaire non nul



4- Méthode VSEPR : Donner les géométries prédites par la méthode VSEPR pour un atome AX<sub>6</sub>, AX<sub>5</sub>E, AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub>E<sub>3</sub>.

AX<sub>6</sub> :



AX<sub>5</sub>E :



AX4E2 :



AX3E3 :



## II- Spectroscopie de l'atome d'hydrogène (7 pts)

1- Quels sont les 3 nombres quantiques caractérisant un électron dans un atome d'hydrogène ? Donner leur domaine de variation respectif.

$$n = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, \dots, n-1$$

$$m = -l \dots +l$$

2- Quelle est la formule donnant l'expression de l'énergie d'un atome d'hydrogène. Vous préciserez l'unité.

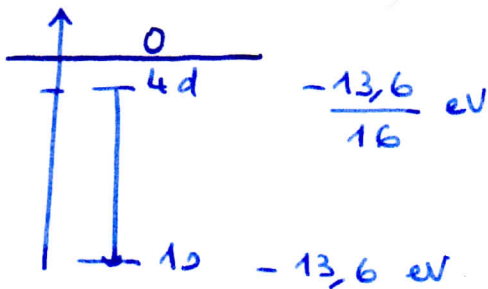
$$E_n = -\frac{Z^2 \cdot 13,6}{n^2} \text{ eV}$$

$Z = 1$  car hydrogène

3- Considérons un atome d'hydrogène décrit par une orbitale atomique 4d. Quels sont les valeurs des nombres quantiques pouvant décrire une telle orbitale ?

$$n = 4 \quad d \rightarrow l = 2 \quad \rightarrow \quad m = -2, -1, 0, +1, +2$$

4- Quel est la longueur d'onde du photon émis lors de la désexcitation de cet atome d'hydrogène décrit initialement dans l'état associé à une orbitale atomique 4d vers son état fondamental ?



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{12,75 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}$$

$$\Delta E = +13,6 \left( 1 - \frac{1}{16} \right) = 12,75 \text{ eV} = 2,49 \cdot 10^{-34+8+19}$$

$$\lambda = 0,974 \cdot 10^{-7} = 97,4 \text{ nm}$$

5- Quelle est l'énergie en eV du photon que cet atome d'hydrogène placé initialement dans l'état associé à l'orbitale 4d doit absorber pour atteindre l'ionisation ?

$$E = \frac{13,6}{16} = 0,85 \text{ eV}$$

### III-Différents composés à base d'azote (21 pts)

1- Donner la structure électronique fondamentale de l'azote. On représentera les électrons de valence à l'aide de cases quantiques.

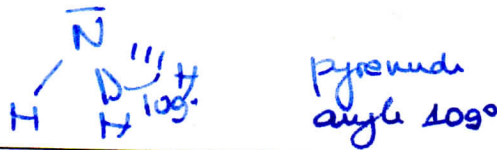


2- Qu'est-ce que la règle de l'octet. L'azote doit-il la vérifier ?

Un atome s'entoure de 8 e<sup>-</sup>. N doit vérifier cette règle.

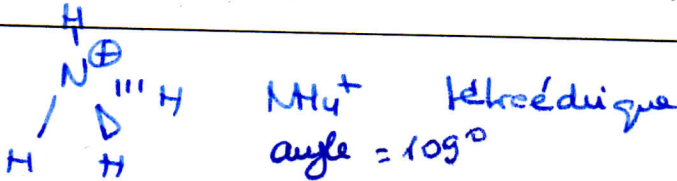
3- Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'azote lorsqu'il ne porte pas de charge formelle? Donner un exemple de molécule en indiquant sa structure de Lewis et sa géométrie.

3 liaisons



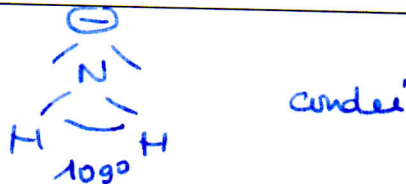
4- Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'azote lorsqu'il porte une charge formelle positive ( $\text{N}^+$ ). Donner un exemple de système dans lequel l'azote porte une charge formelle positive en indiquant sa structure de Lewis et sa géométrie.

4 liaisons

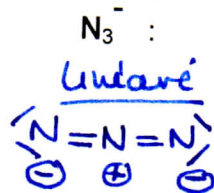
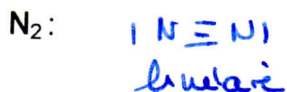


5- Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'azote lorsqu'il porte une charge formelle négative ( $\text{N}^-$ ). Donner un exemple de système dans lequel l'azote porte une charge formelle négative en indiquant sa structure de Lewis et sa géométrie.

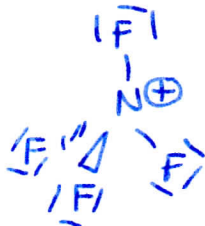
2 liaisons



6- Donner la structure de Lewis et la géométrie prédite par la méthode VSEPR de  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NF}_4^+$



$\text{NF}_4^+$ :

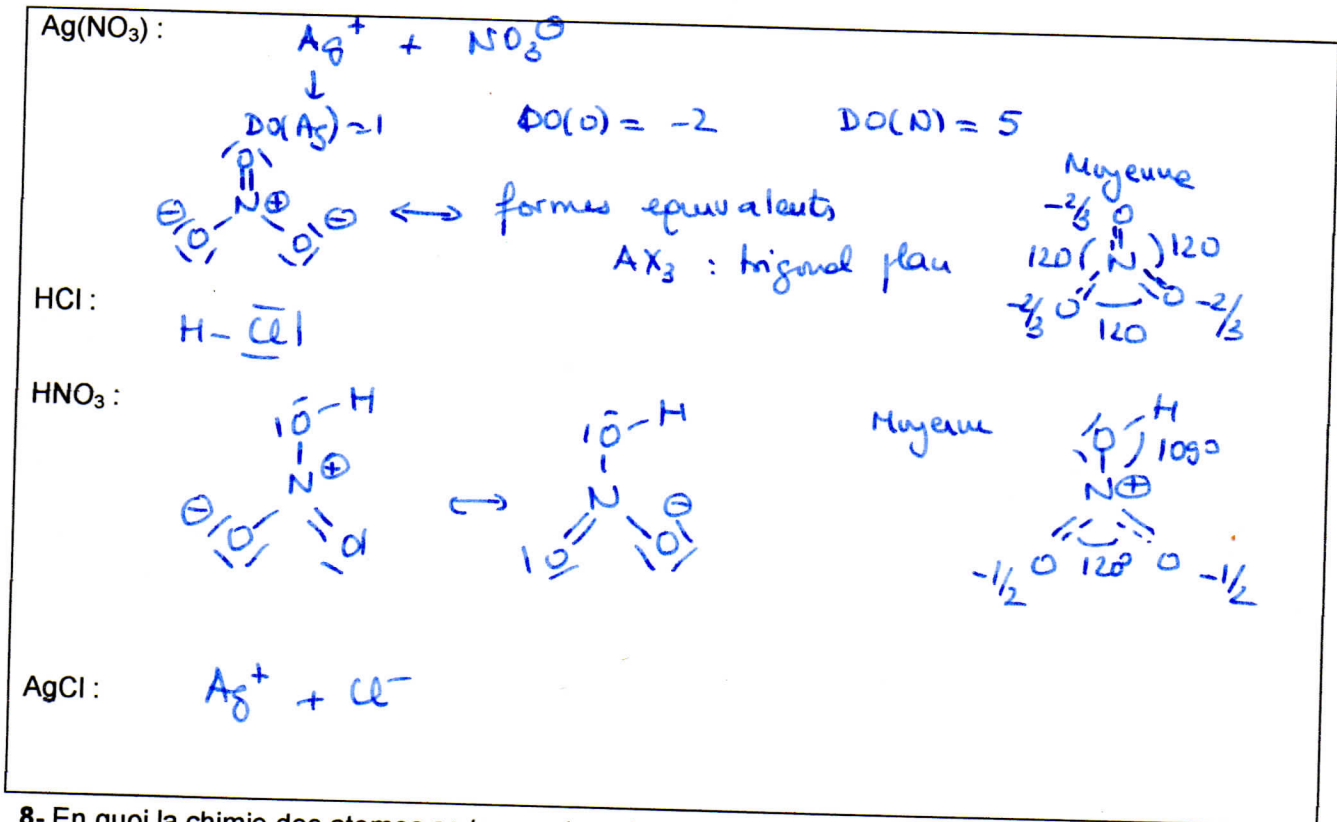


tétraédrique

7- Considérons la réaction suivante :  $\text{Ag}(\text{NO}_3) + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{AgCl}$

Pour chacun de ces composés

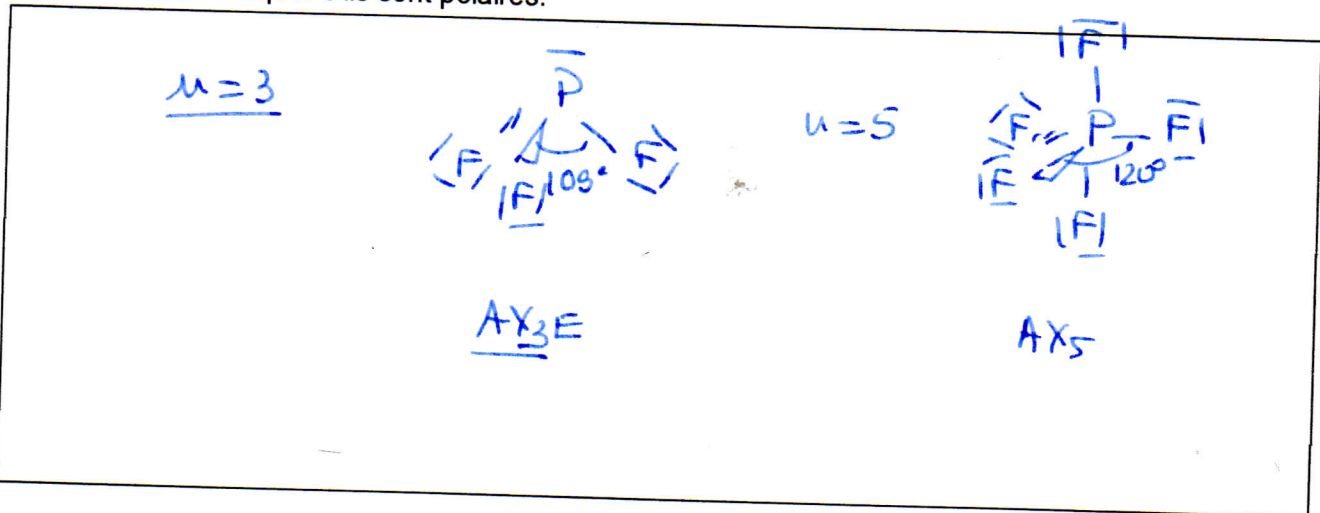
- Calculer le degré d'oxydation des différents atomes.
- Identifier les entités présentes.
- Pour les molécules ou ions moléculaires présents, donner leur représentation au sens de Lewis (en indiquant les différentes formes mésomères et forme moyenne si nécessaire) ainsi que leur géométrie prédite par l'approche VSEPR.



8- En quoi la chimie des atomes se trouvant en dessous de l'azote dans le tableau périodique (par exemple le phosphore et l'arsenic) sera-t-elle différente de celle de l'azote ?

Ar ou P peut se lier 5 fois et ne pas respecter la règle de l'octet.

9- Pour quelle(s) valeur(s) de n, le composé PF<sub>n</sub> existera-t-il ? Donner leurs structures de Lewis, leurs géométries et indiquer s'ils sont polaires.



#### IV- Détermination du rayon métallique du vanadium (6 pts)

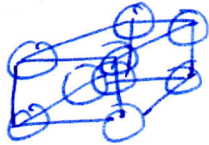
Considérons le vanadium cristallisant dans une structure cubique centrée. Comme les atomes sont tangents selon une diagonale du cube, le côté du cube noté  $a$  est égal à  $4R/\sqrt{3}$  si  $R$  est le rayon métallique du vanadium. Nous allons déterminer ce rayon,  $R$ , connaissant la masse volumique du vanadium égale à  $6110 \text{ kg m}^{-3}$ . La masse molaire du vanadium, notée  $M(V)$ , vaut  $50,94 \text{ g mol}^{-1}$ .

1- Avant tout calcul, quel est l'ordre de grandeur du rayon métallique de l'atome de vanadium (à un facteur 10 près)

de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}$

2- Déterminer le nombre d'atome de vanadium dans une maille cristalline. A cette fin, vous représenterez la maille cristalline et expliquerez votre démarche.

2 atomes par maille.  $-\frac{1}{8}$  par sommet  $\times 8$   
+ 1 au centre :



3- Si  $a$  est le paramètre de maille (longueur d'un côté de la maille cubique),  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $M(V)$  la masse molaire du vanadium, donner l'expression de la masse volumique  $\rho$  du vanadium en fonction de  $a$ ,  $N_a$  et  $M(V)$ .

$$\rho = \frac{2 \frac{M(V)}{N_a}}{a^3}$$

4- Donner l'expression du rayon métallique du vanadium,  $R$ , en fonction de  $N_a$ ,  $\rho$  et  $M(V)$ .

Comme  $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$

$$a^3 = \frac{4 M(V)}{\rho N_a} = \frac{64 R^3}{3\sqrt{3}}$$

$$\Rightarrow R^3 = \frac{3\sqrt{3} \cdot M(V)}{\rho N_a \cdot 64} = \frac{3\sqrt{3} M(V)}{\rho N_a \times 32}$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{3\sqrt{3} M(V)}{16 \rho N_a}}$$

5- Donner la valeur en pico-mètre du rayon métallique. Est-elle en accord avec votre réponse à la question 1 ?

$$R = \sqrt[3]{\frac{3\sqrt{3} \times 50,94 \times 10^{-3}}{32 \times 6110 \times 6,023 \times 10^{23}}} = \sqrt[3]{\frac{3\sqrt{3} \times 50,94 \times 10^{-26}}{6110 \times 6,023 \times 32}} = 131 \text{ pm}$$