



UNIVERSITE DE MONTPELLIER
FACULTE DES SCIENCES



Session : 2 Durée de l'épreuve : 2 heures Date 180618

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

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

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)												13 (IIIA)	14 (IVa)	15 (Va)	16 (VIA)	17 (VIIa)	18 (VIIIA)
1,01 H 1												10,81 B 5	12,01 C 6	14,01 N 7	16,00 O 8	19,00 F 9	4,00 He 2
6,94 Li 3	9,01 Be 4											26,98 Al 13	28,09 Si 14	30,97 P 15	32,07 S 16	35,45 Cl 17	39,95 Ar 18
22,99 Na 11	24,31 Mg 12	44,96 Sc 21	47,88 Ti 22	50,94 V 23	52,00 Cr 24	54,94 Mn 25	55,85 Fe 26	58,93 Co 27	58,69 Ni 28	63,55 Cu 29	65,39 Zn 30	69,72 Ga 31	72,61 Ge 32	74,92 As 33	78,96 Se 34	79,90 Br 35	83,80 Kr 36
39,10 K 19	40,08 Ca 20	88,91 Y 39	91,22 Zr 40	92,91 Nb 41	95,94 Mo 42	101,07 Tc* 43	102,91 Ru 44	106,42 Rh 45	107,87 Pd 46	107,87 Ag 47	112,41 Cd 48	114,82 In 49	118,71 Sn 50	121,75 Sb 51	127,60 Te 52	126,90 I 53	131,29 Xe 54
85,47 Rb 37	87,62 Sr 38	87-90 Lu 71	174,97 Hf 72	180,95 Ta 73	183,85 W 74	186,21 Re 75	190,21 Os 76	192,22 Ir 77	195,08 Pt 78	196,97 Au 79	200,59 Hg 80	204,38 Tl 81	207,21 Pb 82	208,98 Bi 83	209 Po* 84	210 At* 85	223 Rn* 86

1.5-Electronégativité 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- Questions de cours (5 points)

1.1- Définir ce qu'est une molécule polaire. Donner un exemple. (1pt)

Possédant un moment dipolaire total non nul.
 $\leftarrow \vec{\mu}$
 $\text{H} - \text{F}$
 $+ \delta \quad - \delta$

1.2- Qu'est-ce qu'une interaction covalente ? Donner un exemple. (1pts)

Partage d'électrons entre 2 atomes
 $\text{H} - \text{H}$

1.3- Qu'est-ce qu'un composé ionique ? Donner un exemple. (1pt)

Association de 2 ions $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}$

1.4- Qu'est-ce qu'une liaison hydrogène ? Donner un exemple. (1pt)

Interaction électrostatique entre un hydrogène possédant une charge $+ \delta$ et un atome lié chimiquement portant une charge $- \delta'$
 $\text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}^-$
 $+ \delta \quad - \delta' \quad + \delta$

1.5- Dans quel cas a-t-on une interaction de van der Waals ? Donner un exemple. (1pt)

Lorsque l'on a deux molécules en interaction alors qu'elles ne portent pas d'atomes $+ \delta$ ou $- \delta$, molécules non polaires sans liaisons polaires. De même, lorsque l'on a des atomes de gaz rare
 exemples $\text{N}_2, \text{He} \dots$

2- On considère la réaction suivante $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. (6pts)

2.1- Quelle(s) sont les entités présentes dans le réactif et les deux produits ? Lorsqu'il y a des entités moléculaires neutres ou chargées, donner leurs structures de Lewis et prédire leur géométrie selon l'approche VSEPR.

2pts $\rightarrow \text{CaCO}_3 : \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$

1pt $\text{CaO} : \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$

1pt $\text{CO}_2 : (\text{O}=\text{C}=\text{O})$
 linéaire

Structure moyenne

Structure de Lewis de CO_3^{2-} montrant la résonance et la géométrie trigonale plan.

Trigonal plan

2.2- Quelle est la nature de l'interaction responsable de la cohésion des solides $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et $\text{CaO}(\text{s})$? 1pt

ionique $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
 ionique $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$

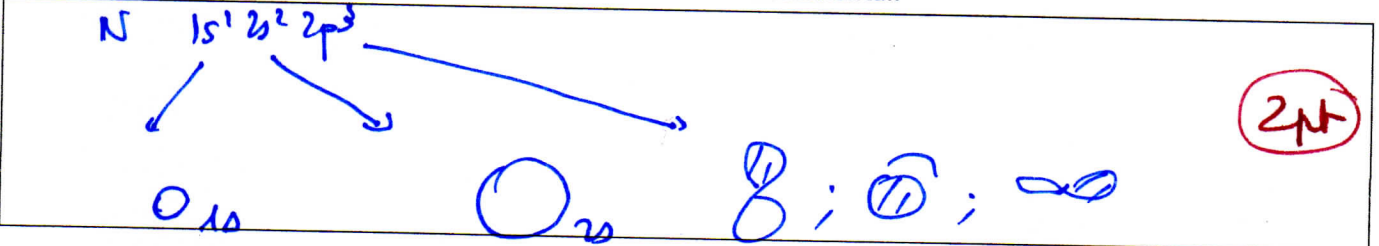
2.3- Quel est l'ordre de grandeur des températures de fusion de ces solides ? Sont-elles inférieures à 0° , comprise entre 0°C et 100°C ou supérieures à 100°C ? Pourquoi ? 1pt

Supérieure à 100° car interaction ionique forte

3- Composé à base d'azote, d'iode et de baryum

3.1- Atome d'azote 10pts

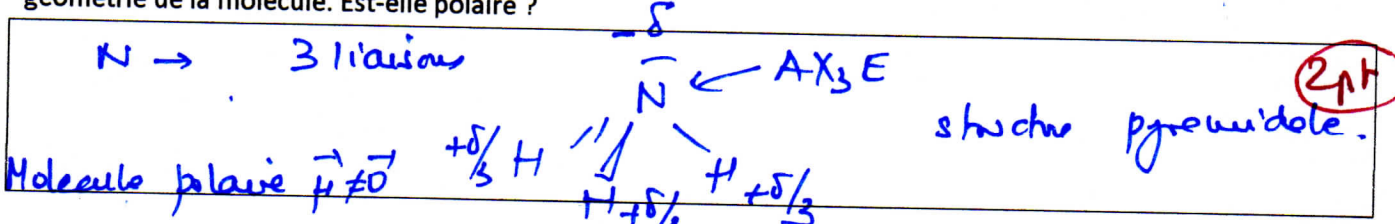
3.1.1- Donner la configuration électronique de l'atome d'azote et représenter, en adoptant une même échelle, les orbitales atomiques occupées de l'atome d'azote à l'état fondamental.



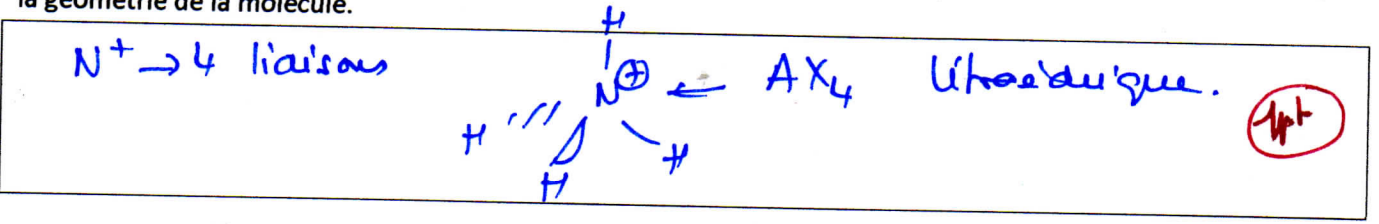
3.1.2- Dans quel domaine peut varier le degré d'oxydation de l'azote ? Justifier votre réponse.

$\text{DO} \in [-3, +5]$
 gain de 3 électrons par atome $8e^-$ ← perte de tous les e^- de valence 1pt

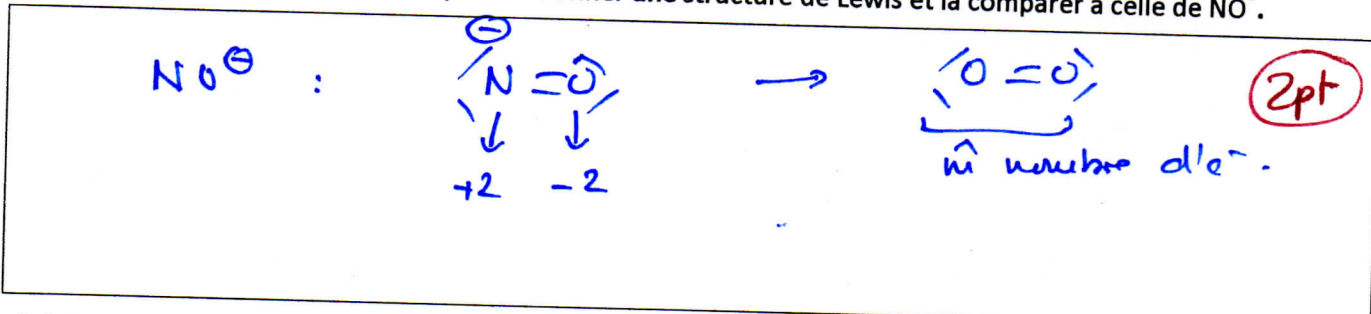
3.1.3- Combien de liaison(s) établit l'atome d'azote ne portant pas de charge formelle ? Donner l'exemple de la molécule obtenue lorsque l'atome d'azote est lié à de l'hydrogène. Représenter la structure de Lewis ainsi que la géométrie de la molécule. Est-elle polaire ?



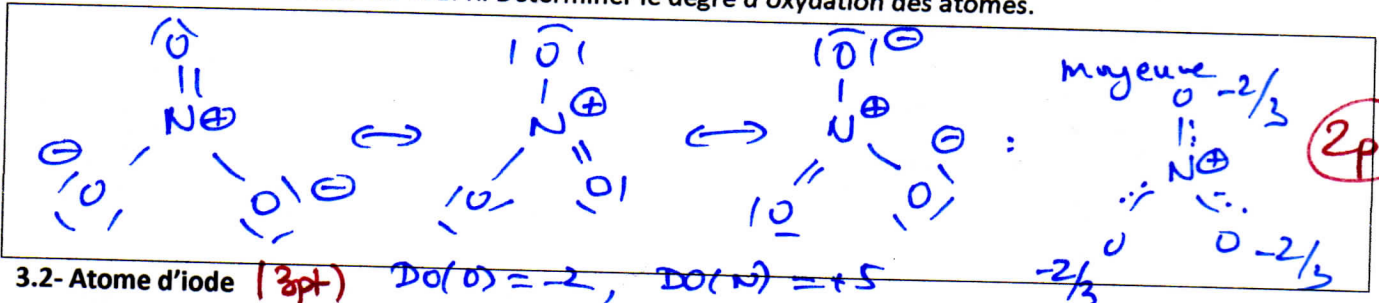
3.1.4- Combien de liaison(s) établit l'atome d'azote portant une charge formelle positive +1 ? Donner l'exemple du système obtenu lorsque l'atome d'azote est lié à de l'hydrogène. Représenter la structure de Lewis ainsi que la géométrie de la molécule.



3.1.5- Donner la structure de Lewis de NO^+ . Déterminer le degré d'oxydation des atomes. NO^+ a autant d'électrons qu'une molécule de formule A_2 . Laquelle ? Donner une structure de Lewis et la comparer à celle de NO^+ .

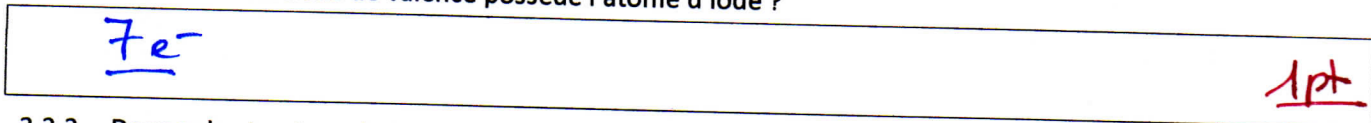


3.1.6- Donner la structure de Lewis de NO_3^- (éventuellement les formes limites et la forme moyenne si besoin). Prédire sa géométrie à l'aide de VSEPR. Déterminer le degré d'oxydation des atomes.

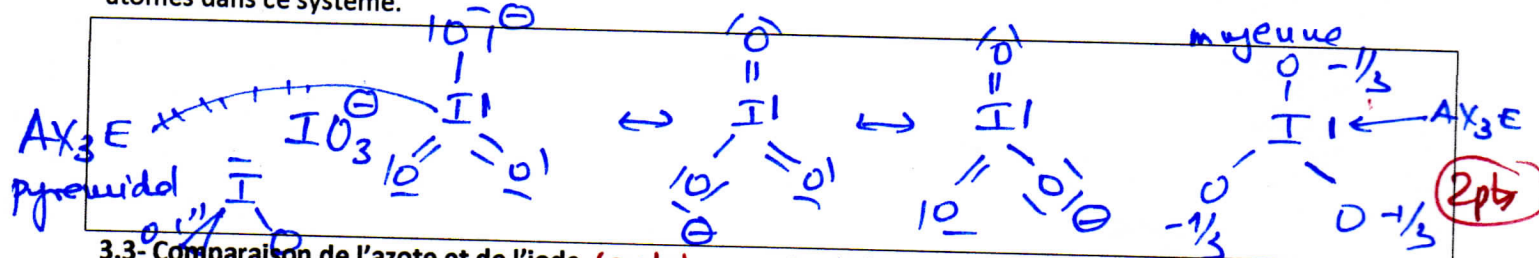


3.2- Atome d'iode (3pt) $\text{Do}(\text{O}) = -2, \text{Do}(\text{I}) = +5$

3.2.1- Combien d'électrons de valence possède l'atome d'iode ?

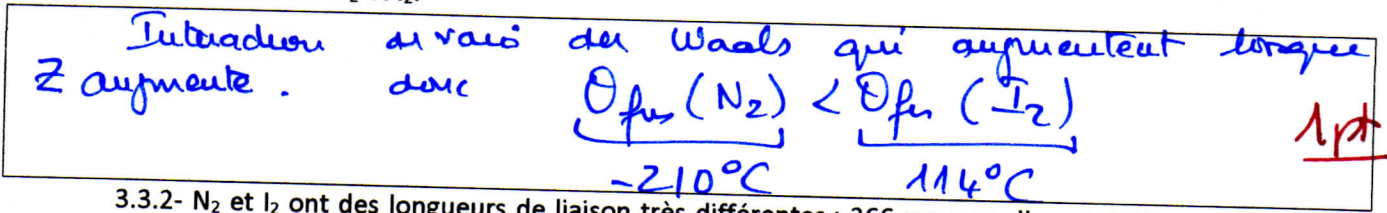


3.2.2 - Donner la structure de Lewis de IO_3^- et sa géométrie d'après VSEPR. Indiquer le degré d'oxydation des atomes dans ce système.

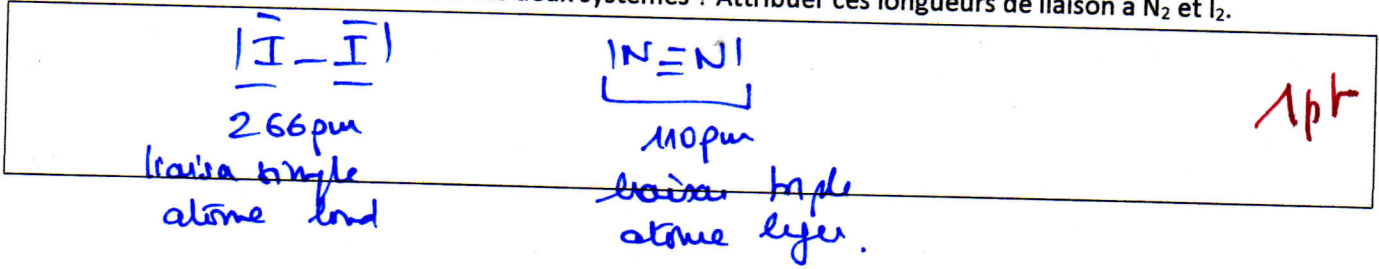


3.3- Comparaison de l'azote et de l'iode (5pts) $\text{Do}(\text{O}) = -2 ; \text{Do}(\text{I}) = 5$

3.3.1- N_2 et I_2 ont des températures de fusion très différentes sous une pression de 1 bar : l'un -210°C l'autre 114°C . Quelle est la nature des interactions présentes dans le di-azote et le di-iode solides ? Attribuer ces températures de fusion à N_2 et I_2 .



3.3.2- N_2 et I_2 ont des longueurs de liaison très différentes : 266 pm pour l'un et 110 pm pour l'autre. Quelle est la nature des liaisons dans ces deux systèmes ? Attribuer ces longueurs de liaison à N_2 et I_2 .



3.3.2- Pour quelle valeur de x, la molécule neutre NI_x peut-elle exister ? Donner la structure de Lewis et la géométrie de cette molécule. Cette molécule est-elle polaire ?

x = 3 NI₃

Molécule polaire
1pt

3.4- Considérer la réaction suivante : Ba(NO₃)₂(aq) + 2 NH₄IO₃(aq) → Ba(IO₃)₂(s) + 2 NH₄NO₃(aq)
Identifier les entités présentes dans les réactifs et les produits de cette réaction.

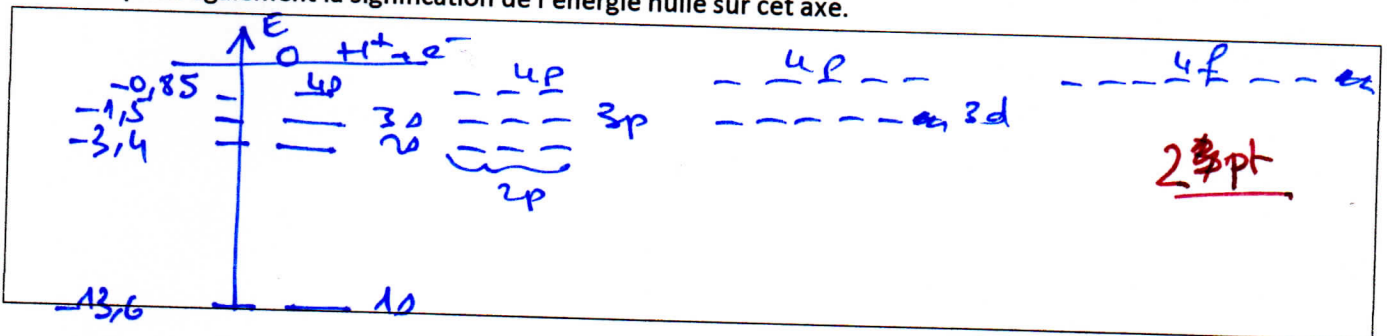
Ba²⁺ + NO₃⁻ NH₄⁺ + IO₃⁻ Ba²⁺ + 2(IO₃)⁻ NH₄⁺ + NO₃⁻

2pts

4-Spectroscopie de l'atome d'hydrogène et du Li²⁺ (6 pts)

4.1- Atome d'hydrogène

4.1.1- Représenter les quatre premiers niveaux d'énergie permis pour l'atome d'hydrogène sur un axe énergétique et indiquer la valeur de leurs énergies en eV ainsi que les orbitales atomiques associées à ces niveaux. On indiquera également la signification de l'énergie nulle sur cet axe.



4.1.2- L'électron d'un atome d'hydrogène à l'état fondamental est excité vers une orbitale 4d. Calculer, en eV, l'énergie du photon libéré si l'électron se désexcite vers chacune des orbitales suivantes : (a) 1s, (b) 2p, (c) 2s.

4d → 1s ΔE = -12,75 eV
 4d → 2p } ΔE = -4,55 eV
 4d → 2s

1pt

4.2- Cation Li²⁺

4.2.1- Représenter les quatre premiers niveaux d'énergie permis pour Li²⁺ sur un axe énergétique et indiquer la valeur de leurs énergies en eV ainsi que les orbitales atomiques associées à ces niveaux.

Idem que 4.1.1 à l'exception des énergies

n=1 ⇒ E = -122,4 eV
 n=2 ⇒ E = -30,6 eV
 n=3 E = -13,6 eV
 n=4 E = -7,5 eV

1pt

4.2.2- L'électron de Li^{2+} à l'état fondamental est excité vers une orbitale 4d. Calculer, en eV, l'énergie du photon libéré si l'électron se désexcite vers l'orbitale 2p. Comparer avec la valeur obtenue à la question 4.1.2.

$$4d \rightarrow 2p \quad \Delta E = -7,65 + 30,6 = 22,95 \text{ eV}$$

entre la question 4.2.1 et 4.2.2 $z=1 \rightarrow z=3$,
le spectre est décalé d'un facteur 3 donc

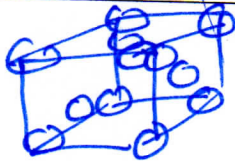
$$\Delta E(4.2.2) = 3 \Delta E(4.1.1)$$

2pt

5- Etude comparée de composés solides de formule $A_m B_n$ (5pts)

5.1- Structure cubique à faces centrées

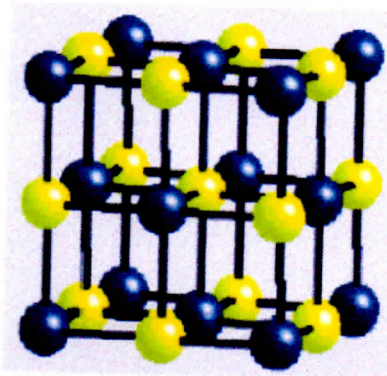
Représenter l'emplacement des atomes dans une structure cubique à faces centrées. Combien d'atome(s) appartiennent à cette maille ?



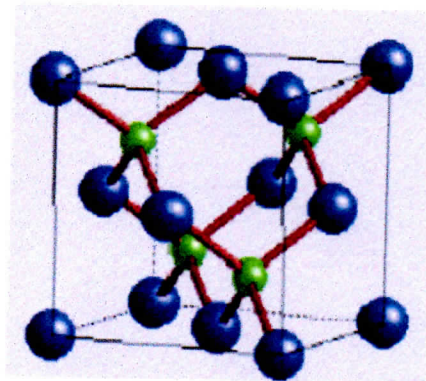
$$6 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) = 4.$$

1pt

5.2-Analyse des structures représentées ci-dessous.



Composé 1



Composé 2

5.2.1- Pour les 2 composés dont la maille élémentaire est représentée ci-dessous, un premier atome, noté X, occupe les positions d'une structure cubique à faces centrées. Pour l'autre atome noté Y, les situations sont différentes :

- (i) Composé 1 : les atomes Y se trouvent soit au milieu de chacune des arêtes de la maille cubique soit au milieu du cube. Combien y a-t-il d'atome(s) Y par maille ?

$$1 + \frac{6}{2} = 4$$

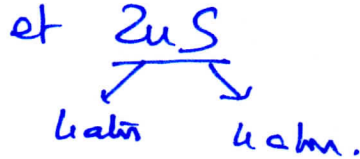
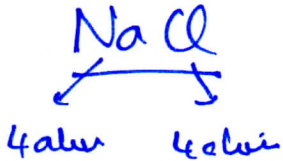
1pt

(ii) Composé 2 : Les atomes Y se trouvent à l'intérieur de la maille. Combien y a-t-il d'atome(s) Y par maille ?

4

1pt

5.4.2- Ces 2 structures représentées ci-dessus correspondent à celle de Na_mCl_n et $\text{Zn}_{m'}\text{S}_{n'}$ (n , n' , m et m' étant des entiers que vous devrez déterminer). En déduire la formule du composé 1 et composé 2.



2pt