



UNIVERSITE DE MONTPELLIER
FACULTE DES SCIENCES



Session : 2, Durée : 2 heures, Date 17-06-19, Licence 1^{ière} année Code de l'UE : L1- HLCH101

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

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

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

- Données numériques :** $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s ; $c = 3,00 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ ; $1,000$ eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹, 1 pm = 10^{-12} m.
- Masse molaire de différents atomes exprimée en g mol⁻¹ :** M(Li) = 6,94 ; M(Na) = 22,99 ; M(O) = 16,00 ; M(S)=32,07.
- Lorsqu'une géométrie d'un système chimique est demandée,** il est demandé d'appliquer la méthode VSEPR également appelée méthode de Gillespie. Il faut indiquer la formulation AX_mE_n et dessiner la molécule en indiquant les valeurs approximatives des angles.
- 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.
- Premières lignes du tableau périodique :**

Tableau périodique des éléments

1 IA																				18 VIIIA		
1	H 1.0079 Hydrogène																			2	He 4.0026 Hélium	
2	3 Li 6.941 Lithium	4 Be 9.0122 Béryllium															5 B 10.811 Bore	6 C 12.011 Carbone	7 N 14.007 Azote	8 O 15.999 Oxygène	9 F 18.998 Fluor	10 Ne 20.180 Neon
3	11 Na 22.990 Sodium	12 Mg 24.305 Magnésium	3 IIIA	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 Al 26.982 Aluminium	14 Si 28.086 Silicium	15 P 30.974 Phosphore	16 S 32.065 Soufre	17 Cl 35.453 Chlore	18 Ar 39.948 Argon				
4	19 K 39.098 Potassium	20 Ca 40.078 Calcium	21 Sc 44.956 Scandium	22 Ti 47.867 Titane	23 V 50.942 Vanadium	24 Cr 51.996 Chrome	25 Mn 54.938 Manganèse	26 Fe 55.845 Fer	27 Co 58.933 Cobalt	28 Ni 58.693 Nickel	29 Cu 63.546 Cuivre	30 Zn 65.39 Zinc	31 Ga 69.723 Gallium	32 Ge 72.64 Germanium	33 As 74.922 Arsenic	34 Se 78.96 Sélénium	35 Br 79.904 Brome	36 Kr 83.8 Krypton				
5	37 Rb 85.468 Rubidium	38 Sr 87.62 Strontium	39 Y 88.906 Yttrium	40 Zr 91.224 Zirconium	41 Nb 92.906 Niobium	42 Mo 95.94 Molybdène	43 Tc 96 Technétium	44 Ru 101.07 Ruthénium	45 Rh 102.91 Rhodium	46 Pd 106.42 Palladium	47 Ag 107.87 Argent	48 Cd 112.41 Cadmium	49 In 114.82 Indium	50 Sn 118.71 Étain	51 Sb 121.76 Antimoine	52 Te 127.6 Tellure	53 I 126.9 Iode	54 Xe 131.29 Xénon				

Électronégativité des atomes

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 1.9	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.5	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.7	Cd 1.4	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-Lr 1.3											

Le Lithium, le Sodium, l'Oxygène et le Soufre

Les différentes questions sont très largement indépendantes :

- 1- Le lithium et les composés Li_2O et Li_2O_2 (10 points)
- 2- Les éléments O et S (10 points)

1- Le lithium et les composés Li_2O et Li_2O_2

1.1- Donner la configuration électronique du lithium et de l'oxygène. Identifier les électrons de valence de ces deux atomes.

1.2- Représenter, en adoptant une même échelle qualitativement correcte, les orbitales atomiques occupées de l'atome de lithium et de l'atome d'oxygène. Justifier leur dimension respective.

1.3- Spectroscopie de Li et de ses ions (Li^+ , Li^{2+} , Li^{3+})

1.3.1- Définir l'énergie d'ionisation d'un atome. Sans faire de calcul, comparer celle de l'atome de Li et celle de l'atome d'oxygène.

1.3.2- Écrire les équations correspondant à la 1^{ière}, 2^{nde}, 3^{ième} ionisations de Li.

1.3.3- Les première et seconde ionisations de Li valent soit 5,4 eV soit 75,6 eV. Identifier la valeur correspondant à la première ionisation et à la seconde ionisation. Comment comprendre une telle différence de valeur ?

1.3.4- Une radiation lumineuse de longueur d'onde de 120 nm peut-elle permettre la première ionisation de Li ? Dans quel domaine énergétique se situe cette lumière (UV, visible, IR) ?

1.3.5- Si l'on veut réaliser la première ionisation du lithium, quelle est la longueur maximale de l'onde électromagnétique qu'il faut utiliser ?

1.3.6- Combien d'électron(s) possède Li^{2+} ? En déduire l'énergie de troisième ionisation.

1.3.7- Comparer la valeur obtenue pour la troisième ionisation et celles fournies pour la première et la seconde ionisation. Commenter.

1.4- Synthèse de Li_2O

1.4.1- Calculer les degrés d'oxydation des atomes dans Li^+ , Li , O_2 et O^{2-} .

1.4.2- Écrire les deux demi-équations rédox associées aux couples Li^+/Li et O_2/O^{2-} .

1.4.3- Écrire la réaction de Li sur O_2 . Quel composé joue le rôle d'oxydant ? de réducteur ?

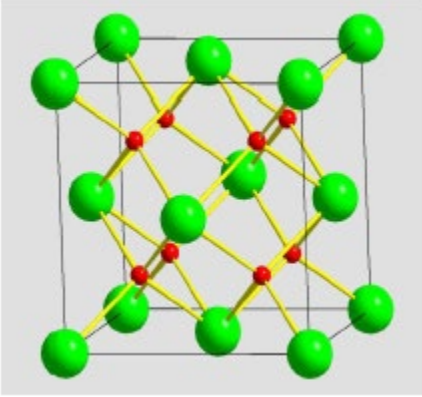
1.4.4- Si l'on met 2 moles de Li en présence de 3 moles de O_2 combien de produit(s) obtient-on si l'on suppose que la réaction est totale ?

1.5- Li_2O et Li_2O_2

1.5.1- Calculer le degré d'oxydation des atomes dans Li_2O et Li_2O_2

1.5.2- Quelles sont les entités présentes dans Li_2O et Li_2O_2 ? S'il y a des entités moléculaires, donner leurs structures de Lewis.

1.6- Etude de Li_2O à l'état solide



1.6.1- La structure de Li_2O est représentée ci-dessus. C'est une structure cubique dans laquelle :

- ✓ Un type d'ion se situe à chaque sommet du cube et occupe aussi le milieu de chaque face du cube. Ces ions sont représentés par les sphères les plus grosses.
- ✓ 8 ions d'une autre nature sont situés dans le cube. Ces ions sont représentés par des sphères plus petites.

Combien y a-t-il, par maille, d'ions se situant à chaque sommet du cube et occupant aussi le milieu de chaque cube ? (Il s'agit des ions représentés par les sphères les plus grosses).

1.6.2- Identifier où se trouvent les ions Li^+ et les ions O^{2-} . Justifier.

1.6.3- Calculer la masse molaire de Li_2O en kg mol^{-1} .

1.6.4- Sa masse volumique vaut 2013 kg m^{-3} . En déduire le volume de la maille en m^3 . En déduire la longueur d'une arête du cube.

2- Les éléments O et S

2.1- Donner la configuration électronique de S. Combien d'électrons célibataires possède-il ?

2.2- Comparer les rayons des atomes O et S.

2.3- Combien de liaison(s) peut former l'oxygène quand il ne porte pas de charge formelle ? Donner un exemple de molécule et donner sa géométrie.

2.4- Combien de liaison(s) peut former l'atome de soufre quand il ne porte pas de charge formelle? Donner un exemple pour chaque nombre de liaisons pour un composé comportant du soufre et de l'oxygène. On donnera la géométrie de ces molécules.

2.5- O₂ et O₃

2.5.1- Donner les structures de Lewis de O₂, O₂²⁻ et O₃ (molécule non cyclique).

O₂ :

O₂²⁻ :

O₃ :

2.5.2- Les distances O-O dans O₂, O₂²⁻ et O₃ valent (dans le désordre) 121 pm ; 128 pm et 149 pm. Affecter à ces différents systèmes une longueur de liaison en justifiant votre réponse.

2.6- Étude comparée de S₂, S₃, et S₈.

S₃ n'est pas cyclique tandis que S₈ est cyclique. Les longueurs de liaison dans S₂ et S₃ sont de l'ordre de 190 pm tandis que celles dans S₈ sont de l'ordre de 210 pm.

2.6.1- Ces différents composés possèdent soit des liaisons simples S-S, soit des liaisons doubles S=S. D'après ces données expérimentales, prédire quels systèmes possèdent des liaisons simples et ceux qui possèdent des liaisons doubles.

2.6.2- En déduire les structures de Lewis de S₂ et S₃ et prédire la géométrie de S₃.

S₂ :

S₃ :

2.6.3- Donner la structure de Lewis de S₈ molécule formant un cycle à 8 atomes. S₈ est-elle une molécule plane ?

S₈ :

2.7 Considérons la réaction, non équilibrée, suivante : $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}_8 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $T = 373 \text{ K}$

2.7.1- Équilibrer cette équation.

2.7.2- Calculer le degré d'oxydation du soufre dans les réactifs Na_2SO_3 et S_8 .

Na_2SO_3 :

S₈ :

2.7.3- Quelles sont les entités présentes dans Na_2SO_3 ? S'il y a une entité moléculaire, donner sa structure de Lewis et prédire sa géométrie. Est-ce que les différentes liaisons S-O sont équivalentes ?

2.7.4- La solubilité de Na_2SO_3 dans l'eau est égale à 280 g L^{-1} à 25°C . Quelle est la concentration molaire des différentes entités chimiques présentes dans une solution saturée de Na_2SO_3 ?