



UNIVERSITE DE MONTPELLIER
FACULTE DES SCIENCES



Session : 1, Durée : 2 heures, Date 08-01-19, Licence 1^{ère} 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

- 1- **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.
- 2- **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.
- 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.
- 4- **Premières lignes du tableau périodique :**

Tableau périodique des éléments

										18 VIIIA									
										He Helium 2 4.0026									
										13 IIIA 14 IVA 15 VA 16 VIA 17 VIIA									
										B C N O F Ne Bore Carbone Azote Oxygène Fluor Néon 5 10.81 6 12.011 7 14.007 8 15.999 9 18.998 10 20.180									
										13 IIIA 14 IVA 15 VA 16 VIA 17 VIIA 18 VIIIA									
										Al Si P S Cl Ar Aluminium Silicium Phosphore Soufre Chlore Argon 13 26.982 14 28.086 15 30.974 16 32.06 17 35.453 18 39.948									
										19 IB 12 IIB									
										Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr Cuivre Zinc Gallium Germanium Arsenic Sélénium Brome Krypton 29 63.546 30 65.39 31 69.723 32 72.64 33 74.922 34 78.96 35 79.904 36 83.8									
										37 IB 38 IIB									
										Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe Rubidium Strontium Yttrium Zirconium Niobium Molybdène Technétium Rhodium Palladium Argent Cadmium Indium Étain Antimoine Tellure Iode Xénon 37 85.468 38 87.62 39 88.906 40 91.224 41 92.906 42 95.94 43 98 44 101.07 45 102.91 46 106.42 47 107.87 48 112.41 49 114.82 50 118.71 51 121.76 52 127.6 53 126.9 54 131.29									

Handwritten notes on the table:
 - A circle around H (1.0079) with an arrow pointing to "NON METAL".
 - A large "X" over the transition metals (groups 3-10).
 - "NON" written over group 15.
 - "NON METAL" written over groups 16 and 17.
 - A box with "Z : masse", "Symbole", "Nom" is shown.

Si : son nom en français est le silicium, silicon est son nom en anglais.

Electronégativité des atomes

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

Le sodium (Na) et le chlore (Cl) :

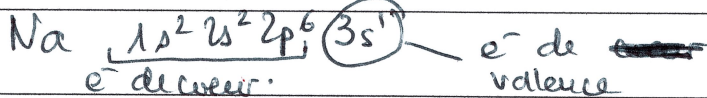
Les différentes questions sont très largement indépendantes (barème sur 20 points) :

- 1- Le sodium 14/40
- 2- Le chlore 8/40
- 3- Solubilité de NaCl 6/40
- 4- Réactivité de Na et Cl, composés comportant Na et Cl → 6/40
- 5- Compacité et masse volumique de NaCl à l'état solide (4 points) → 8/40

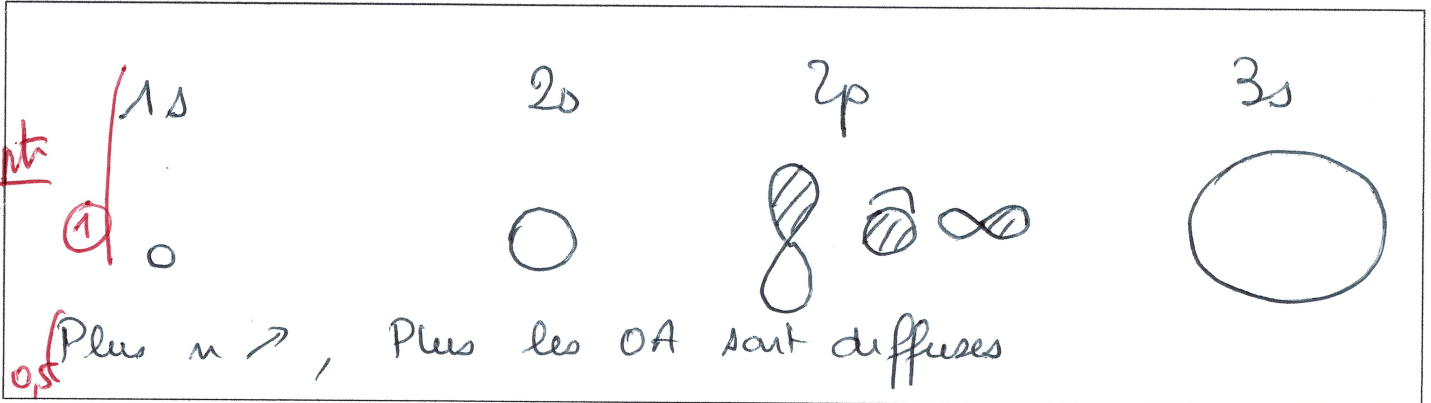
1- Le sodium

Barème effectif sur 42 notes ramenée à 40pts

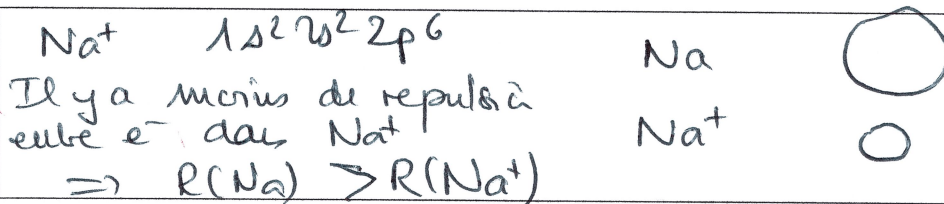
1.1- Donner la configuration électronique fondamentale du sodium en identifiant les électrons de cœur et les électrons de valence.



1.2- Représenter, en adoptant une échelle qualitativement correcte, les orbitales atomiques occupées de l'atome de sodium. Justifier leur dimension respective.



1.3- Donner la configuration électronique fondamentale de Na^+ . Comparer la taille de Na et Na^+ . Justifier votre réponse.



1.4- A quelle famille appartient le sodium. Donner le symbole des autres éléments appartenant à cette famille.

Famille = Alcalin

1pt Elements : Li, Na, K, Rb

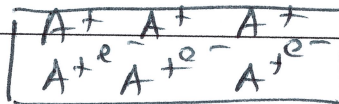
1.5- Le sodium est-il un métal ou un non métal ? On définira ce qu'est un métal. On précisera si un métal est caractérisé par une faible (inférieure à 10 eV) ou forte (supérieure à 10 eV) énergie d'ionisation.

Na métal ou non métal ?

Métal

1pt Définition d'un métal :

e^- libre de se mouvoir dans un réseau de cation



Energie d'ionisation faible ou forte ?

Ei faible

1.6- Indiquez la localisation des métaux et non métaux sur le tableau périodique donné en première page. On indiquera si l'hydrogène est un métal ou un non-métal.

H est un non métal

1pt

1.7- Considérons un composé à l'état solide. Identifier les cinq différentes interactions responsables de la cohésion dans un solide. Pour chacune d'entre elles, donner un exemple de composé dont la cohésion est principalement due à ces interactions.

Interaction n°1 : COVALENT Ex DIAMANT

Interaction n°2 : IONIQUE Ex NaCl

Interaction n°3 : METALLIQUE Ex Fe

Interaction n°4 : LIAISONS HYDROGENES Ex H₂O

Interaction n°5 : INTERACTION VAN DER WAAL Ex I₂

2,5pt

1.8- Quel(s) est (sont) le(s) degré(s) d'oxydation accessible(s) pour le sodium. Donner un exemple de composé pour chacun des degrés d'oxydation accessibles. Est-ce semblable pour les autres éléments de cette famille ?

DO(Na) = 0 Métal Na

DO(Na) = +1 Na⁺Cl⁻

C'est semblable pour tous les alcalins

1.9- Tout comme le sont les niveaux d'énergie d'un système hydrogénoïde, les niveaux d'énergie électronique de l'atome de sodium sont quantifiés. Que cela signifie-t-il ?

Seuls certains niveaux d'énergie sont permis

1pt

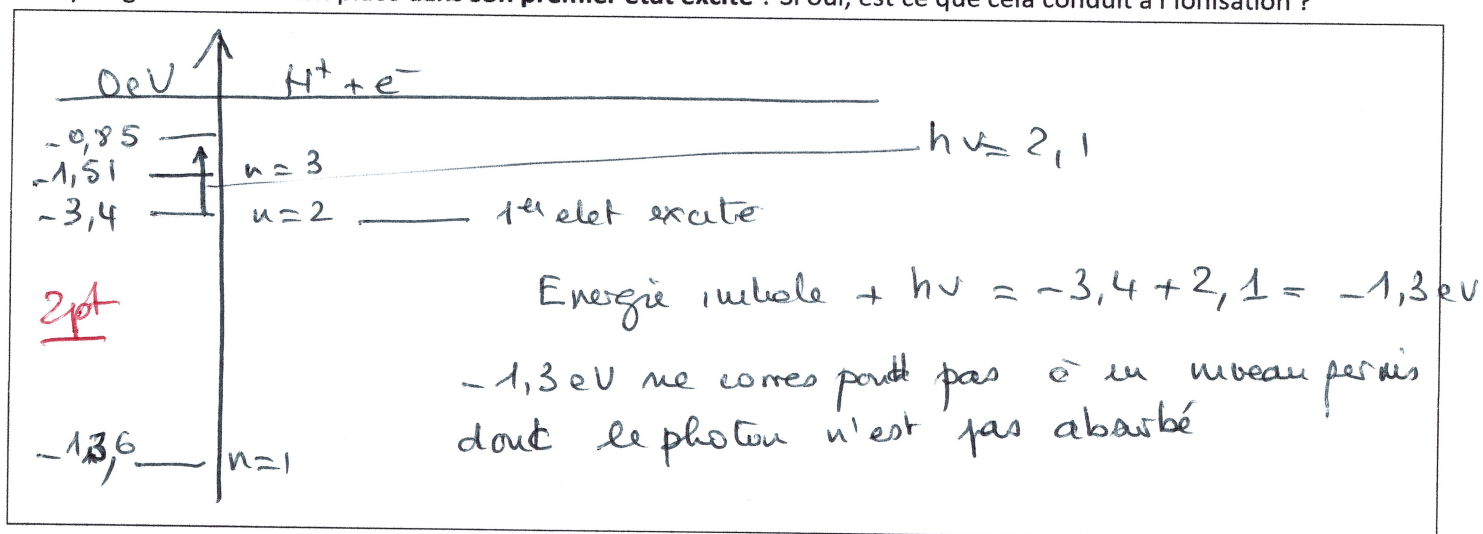
1.10- Le sodium excité peut émettre de la lumière caractérisée par une longueur d'onde égale à 589 nm. Cette transition se trouve-t-elle dans le visible ? l'ultraviolet ? l'infrarouge ? Calculer l'énergie des photons en eV ainsi émis.

- 589 nm : VISIBLE

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{589 \cdot 10^{-9} \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 2,106 \text{ eV}$$

1pt

1.11- Des photons caractérisés par une longueur d'onde égale à 589 nm peuvent-ils être absorbés par l'atome d'hydrogène initialement placé dans son premier état excité ? Si oui, est-ce que cela conduit à l'ionisation ?



2- Le chlore

2.1- Dans le tableau périodique, le nombre de masse du chlore indiqué est 35,45 uma (unités de masse atomique). Pourquoi n'est-ce pas un entier ?

1pt Car il existe plusieurs isotopes

2.2- A quelle famille appartient le chlore ? Identifier les symboles des autres éléments de cette famille. Vous indiquerez quel est l'élément de cette famille le plus électronégatif, celui qui a un rayon atomique le plus gros, celui qui a une énergie d'ionisation la plus élevée.

Quelle famille ? Halogène

Identifier les symboles des éléments de cette famille :

F, Cl, Br, I) 0,5

Quel est l'élément le plus électronégatif de cette famille?

F 0,5

Quel est celui qui a le rayon atomique le plus gros ?

I 0,5

Quel est celui qui l'énergie d'ionisation la plus élevée ?

F 0,5

2.3- A température et pression ambiantes soit Cl_2 soit I_2 se trouve à l'état gazeux tandis que l'autre est solide. Lequel est solide ? Justifier votre réponse en indiquant la nature des interactions présentes au sein de ces deux composés à l'état solide.

1pt Leur cohésion est due à des liaisons de van der Waals qui augmentent lorsque l'on descend dans le tableau périodique donc $T_{fusion}(I_2) > T_{fusion}(Cl_2)$ donc I_2 solide / Cl_2 gaz

2.4- Dans quel intervalle peut varier le degré d'oxydation de l'atome de chlore ?

1pt Do \in $[-1, +7]$

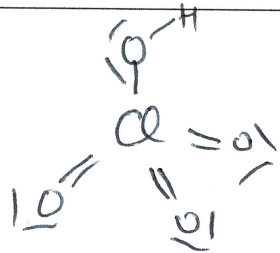
2.5- Considérons l'acide HClO_4 :

2.5.1.- HClO_4 est un acide fort : que signifie qu'un composé soit un acide fort dans l'eau ? Ecrire l'équation de HClO_4 avec l'eau.

Dissociation totale dans l'eau



2.5.2.- Donner la structure de Lewis de HClO_4 . Les liaisons Cl-O sont-elles toutes identiques ? Sinon, lesquelles seront les plus courtes ?



Les liaisons Cl-O pas toutes identiques
 $d(\text{Cl}=\text{O}) < d(\text{Cl}-\text{O})$

2.5.3.- HClO_4 : Calculer le degré d'oxydation du chlore dans ce composé.

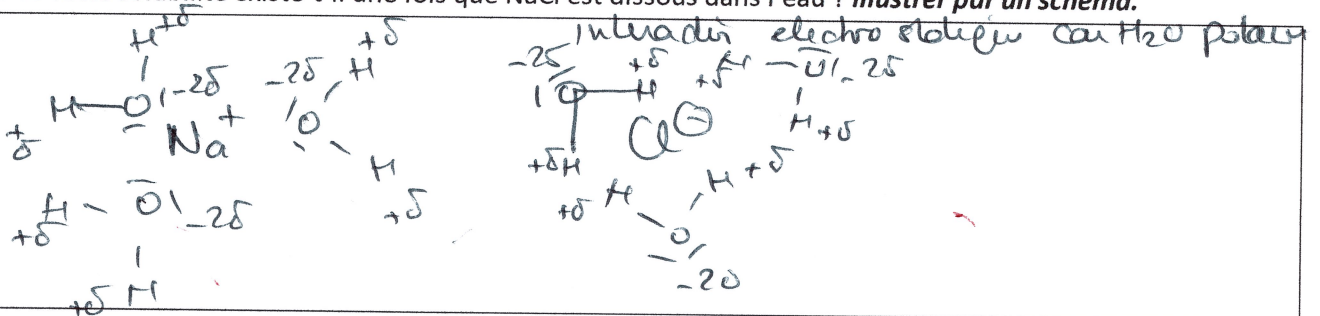
1pt $\text{Do}(\text{H}) = +1$
 $\text{Do}(\text{O}) = -2$
 $\Rightarrow \text{Do}(\text{Cl}) = +7$

3- Solubilité de NaCl

3.1- Quelles sont les entités présentes dans NaCl solide ? Quelle est la nature des interactions entre ces entités au sein du solide ?



3.2- Une solution saturée en NaCl contient 357 g de NaCl par litre de solution aqueuse à 25°C. Quel type d'interaction à l'origine de cette solubilité existe-t-il une fois que NaCl est dissous dans l'eau ? Illustrer par un schéma.



3.3- Sachant qu'une solution saturée contient 357 g de NaCl par litre de solution aqueuse, calculer le nombre de moles présentes dans un litre d'une solution saturée de NaCl. Comparer ce nombre de moles au nombre de moles de molécules d'eau présentes dans un litre d'eau pure. Peut-on considérer que NaCl est très soluble dans l'eau ?

2pt

masse molaire de NaCl = $22,990 + 35,453 = 58,443 \text{ g mol}^{-1}$
 concentration d'une solution saturée = $\frac{357}{58,443} = 6,11 \text{ mol L}^{-1}$

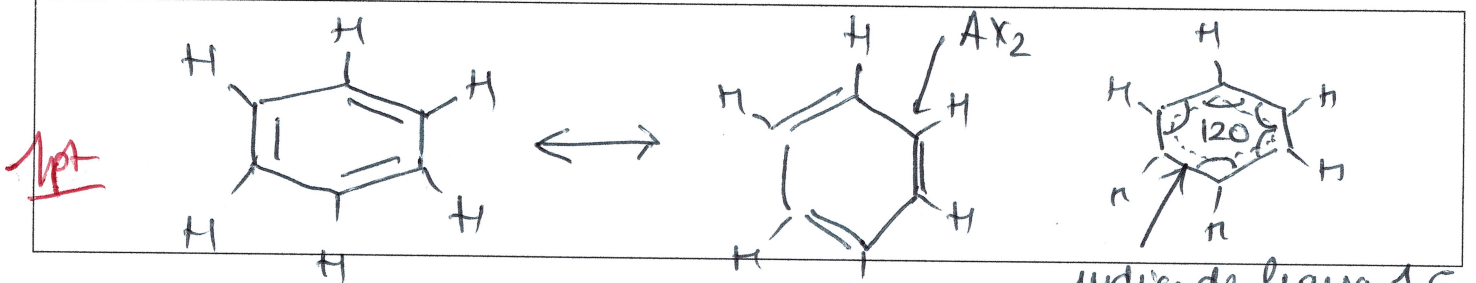
$$\underline{1,008} \text{ H} ; 0 = 15,999$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 1,008 + 15,999 = 18,015$$

1 litre d'eau \rightarrow 1000g \rightarrow $N(\text{H}_2\text{O}) = 55,51 \text{ mol L}^{-1}$

NaCl (s) soluble : 6 moles de NaCl pour 55 de H_2O

3.4- Nous allons maintenant nous intéresser à la solubilité de NaCl dans le benzène, C_6H_6 , molécule cyclique. Représenter tout d'abord à l'aide de l'approche de Lewis cette molécule et donner sa géométrie en indiquant les valeurs des différents angles. Sachant qu'une liaison C-C simple a une longueur de 154 pm, une liaison double C-C une distance de 134 pm et une liaison triple 120 pm, où doit se situer la distance C-C dans le benzène ?



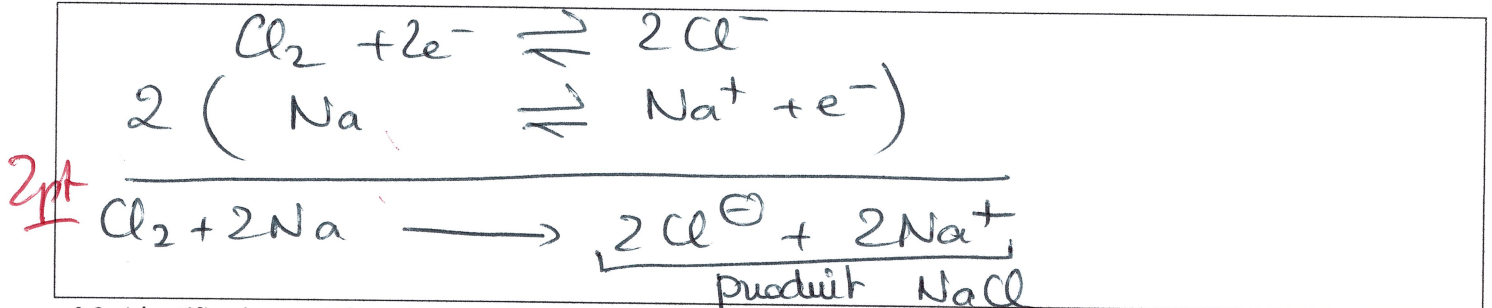
3.5- NaCl sera-t-il plus ou moins soluble dans le benzène que dans l'eau ? Pourquoi ?

1pt benzène : non polaire
 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ composé ionique ~~non~~ soluble dans C_6H_6
 solvant non polaire

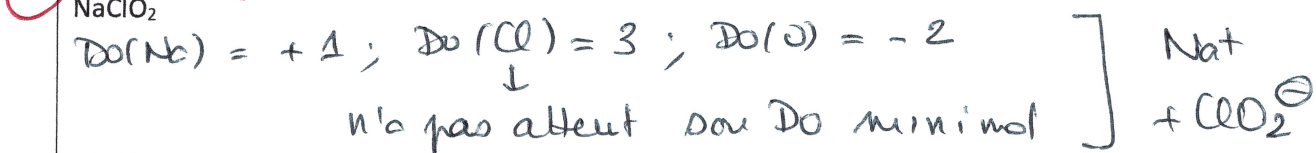
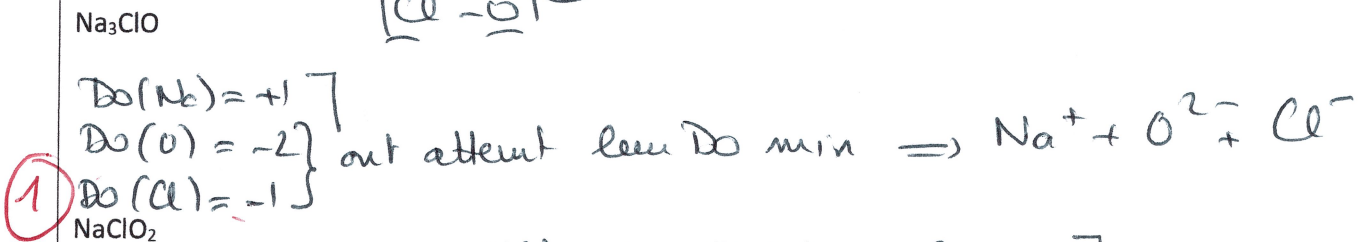
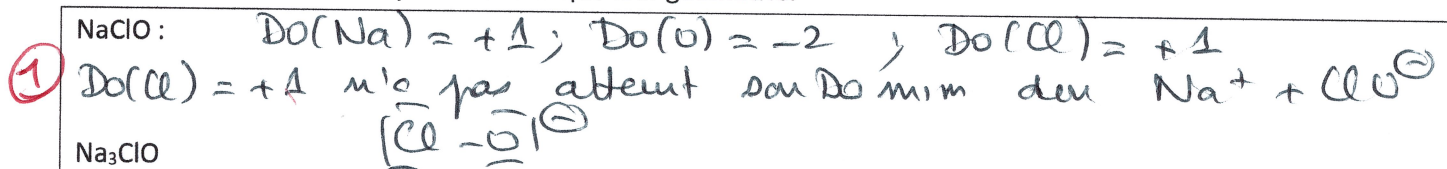
4- Réactivité et composés à base de sodium et de chlore.

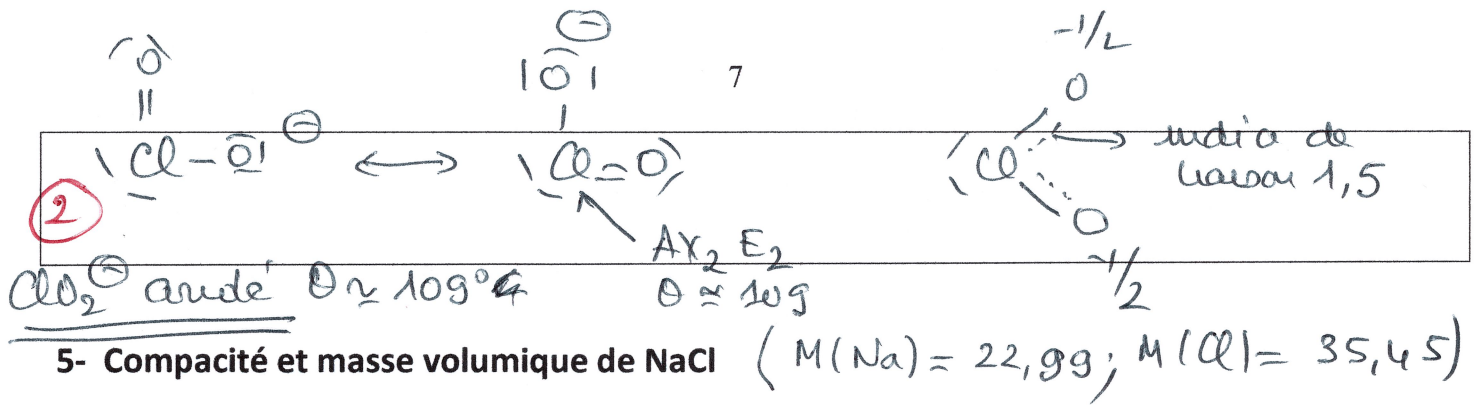
4.1- Le dichlore est un oxydant puissant (couple Cl_2/Cl^-) tandis que Na est un réducteur puissant.

Ecrire les deux demi-équations associées et l'équation bilan entre cet oxydant et ce réducteur. Quels sont les produits résultant de cette réaction ?



4.2- Identifier les entités présentes dans NaClO , Na_3ClO et NaClO_2 . Lorsqu'il y a des entités moléculaires, donner la structure de Lewis de ces systèmes ainsi que leur géométrie.





5.1- Définir ce qu'est la compacité d'un solide ? Par quelle formule est-elle donnée ? Donner son unité.

1

$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes dans une maille}}{\text{volume de la maille}}$$
 SANS UNITÉ

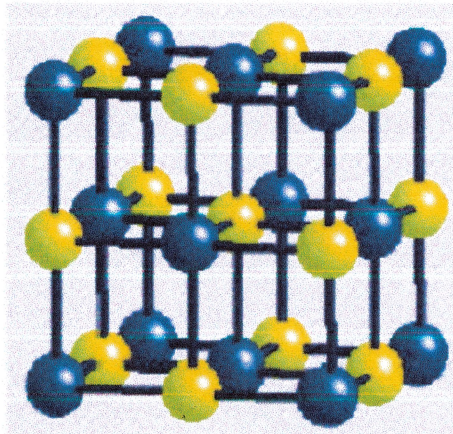
5.2- Définir ce qu'est la masse volumique d'un solide. Donner son unité dans le système international.

1

$$\text{Masse volumique} = \frac{\text{masse des atomes présent dans un volume}}{\text{volume}}$$

$$\text{kg m}^{-3}$$

5.3- La structure de NaCl solide est représentée par la maille cubique suivante. Dans cette structure les atomes sont tangents selon une arête d'un cube. On admettra que le rayon de Na^+ vaut 101 pm et celui de Cl^- vaut 181 pm.



NB : Les sphères sombres sont des anions et les sphères claires sont des cations.

5.3.1- Combien y a-t-il d'atomes de sodium dans une maille ? Même question pour les atomes de chlore.

1

$$\text{sphères sombres} = 8 \times \frac{1}{8} + \frac{6}{2} = 4 \text{ par maille}$$

$$\text{sphère claires} = \frac{12}{4} + 1 = 4 \text{ par maille}$$

5.3.2- Calculer la longueur dans le système international d'un côté de la maille cubique.

$$a = 2(R(\text{Na}^+) + R(\text{Cl}^-)) = 2(102 + 181) = 564 \text{ pm}$$

5.3.3- Calculer la compacité de NaCl. Vérifier que la valeur obtenue peut bien correspondre à une compacité.

$$C = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi (R(\text{Na}^+))^3 + (R(\text{Cl}^-))^3 \right)}{a^3} = \frac{4 \frac{4}{3} \pi \left((102 \cdot 10^{-12})^3 + (181 \cdot 10^{-12})^3 \right)}{(564 \cdot 10^{-12})^3}$$

$C = 65\%$

5.3.4- Calculer la masse volumique dans le système international de NaCl. Vérifier que l'ordre de grandeur obtenu es satisfaisant. Convertir cette masse volumique en g cm^{-3} .

$$M_v = \frac{4 \text{ Masse molaire (NaCl)}}{a^3} = \frac{4 \times 58,443 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} (10^{-12})^3}$$

$$= \frac{4 \times 58,443}{6,023 \cdot 10^3} \cdot 10^{-22+36-3} = 2,163 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

$1 \text{ kg m}^{-3} = 10^{-3} \text{ g cm}^{-3} \Rightarrow M_v = 2,163 \text{ g cm}^{-3}$