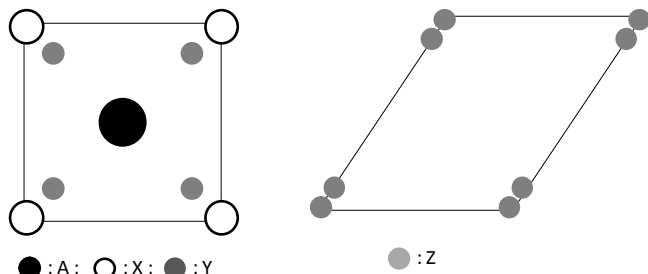


# ANNALES

Examen Janvier 2013

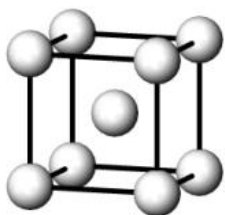
## 1) Cristallographie - entités chimiques.

1. 1) On donne deux mailles de substances cristallisées :



- 1- Associer à chacune de ces substances le ou les termes suivants : corps simple, corps composé, corps pur.
- 2- Déterminer le nombre de chacun des éléments présents dans les mailles 1 et 2. En déduire la stœchiométrie. Quels types d'entités chimiques peut-on, à priori, mettre en évidence dans chacune de ces substances. Dessiner les entités moléculaires en modèle éclaté.

1. 2) Structure cristalline du chrome.



Le chrome cristallise selon la structure cubique centrée de paramètre de maille  $a = 298$  pm: huit atomes se trouvent au sommet et un atome au centre de la maille (Figure ci-contre). On note également la tangence des atomes suivant la grande diagonale du cube.

- 1- Déterminer le nombre de motifs par maille ;
- 2- Calculer le rayon atomique du chrome dans cette structure ;
- 3- Calculer, en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , la masse volumique du chrome ( $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

## 2) Atomistique

1- On donne plusieurs propositions pour la constante de Planck.

- a)  $6,260693 \cdot 10^{34} \text{ m} \cdot \text{s}$  ;      b)  $2,660693 \cdot 10^{-34} \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$  ;  
c)  $3,620696 \cdot 10^{34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$  ;    d)  $9,620663 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  
e)  $6,920663 \cdot 10^{34} \text{ J} \cdot \text{s}$  ;      f)  $6,620693 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  ;  
g)  $6,623690 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-1}$  ;      h)  $6,026693 \cdot 10^{-34} \text{ m}^{-1}$ .

Justifier que la seule proposition acceptable est la proposition f).

Données : Vitesse de la lumière:  $2,99792 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$  ; Charge d'un électron:  $1,60218 \times 10^{-19} \text{ C}$

2- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est un spectre discontinu constitué de séries de raies. Chaque série est constituée par les raies d'émission correspondant aux différentes désexcitations possibles vers un niveau d'énergie donné.

- a) A quel état de l'atome correspond le niveau  $n = \infty$  ?
- b) La série de Balmer correspond aux désexcitations vers le niveau  $n = 2$ . Quelle est la transition correspondant à l'émission d'un photon de longueur d'onde  $\lambda = 410 \text{ nm}$ ? Représenter cette transition sur un diagramme énergétique.
- c) Dans une série, la raie d'émission ayant la plus petite longueur d'onde dans le vide est appelée *raie limite*. A quelle désexcitation correspond-elle dans la série de Balmer ? Déterminer sa longueur d'onde dans le vide. A quel domaine des ondes électromagnétiques appartient-elle ?

## 3) Configuration électronique -Tableau périodique.

Le numéro atomique du chrome est de  $Z=24$ . La masse molaire du chrome est de  $M=52,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

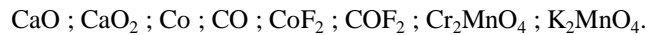
1- Nommer la règle permettant de connaître l'ordre de remplissage des orbitales atomiques lorsqu'on écrit la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental. Appliquer *strictement* cette règle pour en déduire la

configuration électronique du chrome et représenter son état fondamental selon le formalisme des cases quantiques. Combien d'électrons célibataires (non appariés) prévoit-on pour un atome de chrome (nommer la règle utilisée) ?

- En réalité, la configuration électronique du chrome est une exception à la règle énoncée à la question 1. L'atome de chrome possède en effet 6 électrons célibataires. En déduire la configuration électronique correcte du chrome.
- Donner la réaction correspondant à la première ionisation du chrome. Déterminer la configuration électronique de l'ion ainsi obtenu.

#### 4) Entités chimiques et structures de Lewis.

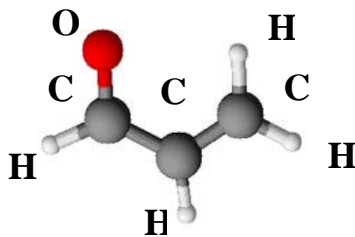
- Donner, sans justifier la démarche, les formules des entités présentes dans les substances suivantes :



On notera que dans la substance de formule  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$  le chrome est présent sous forme d'ions atomiques de formule  $\text{Cr}^{3+}$ .

- Le degré d'oxydation maximum que peut atteindre le chrome est égal à +6. Que peut-on dire des degrés d'oxydation des atomes d'oxygène dans le composé de stœchiométrie  $\{\text{Cr} : 1 ; \text{O} : 5\}$  ?
- Donner les structures de Lewis des entités moléculaires suivantes :  
 $\text{PCl}_6^- ; \text{SF}_6 ; \text{IF}_6^+ ; \text{PF}_5 ; \text{NO}_3^-$
- Le composé de formule  $\text{NF}_5$  peut-il, a priori, exister ?
- Donner les structures de Lewis des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en indiquant les degrés d'oxydation de chaque atome. Présenter si nécessaire les formes moyennes.

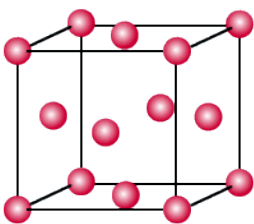
- L'acroléine ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ) est un précurseur pour la synthèse de certains plastiques (Figure ci-contre). Donnez la représentation de Lewis de cette molécule.



### Examen Janvier 2014

#### 1) Cristallographie - entités chimiques.

Le nickel cristallise dans une structure de type cubique à faces centrées. La maille cristalline est représentée ci-dessous:



- Déterminer le nombre d'atomes de nickel dans une maille cristalline.
- Calculer le paramètre de maille  $a$ , sachant que la masse volumique du nickel est  $8902 \text{ kg/m}^3$  (on donne  $M(\text{Ni}) = 58.93 \text{ g/mol}$  et  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).
- Calculer la plus courte distance entre deux atomes de nickel et en déduire son rayon atomique.

#### 2) Atomistique

##### A. Spectroscopie de l'atome d'hydrogène.

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

- Qu'appelle-t-on un ion hydrogénoïde ? Citer quelques exemples.
- Rappeler la relation permettant de calculer l'énergie  $E_n$  d'un ion hydrogénoïde.
- Les raies du spectre de l'atome d'hydrogène sont classées en séries. Donner le nom de 2 séries et préciser quelles transitions correspondent à chacune d'elles. Les représenter sur un schéma faisant apparaître les différents niveaux énergétiques.
- Un atome d'hydrogène dans l'état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde  $\lambda_1$ , puis émet un photon de longueur d'onde  $\lambda_2$ .
  - Sur quel niveau d'énergie se trouve l'atome d'hydrogène après absorption d'un photon de longueur d'onde  $\lambda_1 = 97.28 \text{ nm}$  ?
  - Quel est le niveau d'énergie après émission d'un photon de longueur d'onde  $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$  ?

**B. Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses (justifiez brièvement votre réponse) :**

- 1- La fréquence (ou la longueur d'onde) du rayonnement impliqué dans une transition électronique entre les 2 niveaux d'énergie  $n$  et  $(n+1)$  est la même, qu'il s'agisse d'absorption ou d'émission.
- 2- Les énergies des niveaux d'énergie quantifiés par le nombre quantique  $n$  sont identiques pour tous les hydrogénéoïdes.
- 3- Il faut une énergie infinie pour porter un électron au niveau correspondant à  $n = \infty$ .

**3) Configuration électronique.**

- 1- Énoncer les trois règles permettant de connaître l'ordre de remplissage des orbitales atomiques lorsqu'on écrit la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.
- 2- Donner la configuration électronique des atomes et des ions suivants : Cl, Cl<sup>-</sup>, Bi, Ag, Ag<sup>+</sup>.  
Pour chaque atome, indiquer les électrons de cœur et ceux de valence.
- 3- Quelle est la particularité de la structure électronique des gaz rares ? Donner deux exemples d'ions iso-électroniques des gaz rares He et Ar stables.
- 4- Quels sont les éléments qui peuvent le plus facilement s'ioniser en cations monovalents ?

**4) Classification périodique**

- 1- Comment évoluent les rayons atomiques, le long d'une période et d'un groupe du tableau périodique ?
- 2- Pour un même élément ( $Z$  constant), que devient le rayon si un électron est enlevé ? Si un électron est ajouté ? Pourquoi ?
- 3- Sans calculer leurs rayons, classer les éléments suivants par ordre croissant de rayons atomiques : Li, K, Sr, B, F, Br et Cs.

**5) Entités chimiques et structures de Lewis.**

- 1- Donner les formules des entités présentes dans les substances suivantes, les degrés d'oxydation des éléments constituants et dessiner la molécule selon la systématique de Lewis lorsque cela est possible :  
ClF<sub>3</sub>, PbCl<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub>; NaPF<sub>6</sub>
- 2- Dessiner la structure de Lewis de l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Les trois atomes d'oxygène sont-ils équivalents ? Justifier en présentant les formes limites de résonance.
- 3- Donner les structures de Lewis des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> en indiquant les degrés d'oxydation de chaque atome. Présenter si nécessaire les formes moyennes. (Dans l'entité P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> les deux atomes de phosphore ont le même environnement).

**Examen Janvier 2015****1) Atomistique****A. Spectroscopie des hydrogénéoïdes.**

Données :  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s ;  $c = 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> ;  $1,00$  eV =  $1,60 \cdot 10^{-19}$  J,  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

- 1- Qu'appelle-t-on ion hydrogénéoïde ? Citer quelques exemples.
- 2- Rappeler la relation permettant de calculer l'énergie  $E_n$  d'un ion hydrogénéoïde.
- 3- On forme expérimentalement un ion hydrogénéoïde à partir d'un gaz de lithium (Li) soumis à un rayonnement lumineux. Quel est l'ion hydrogénéoïde obtenu ? Écrire les réactions de sa formation.
- 4- Calculer l'énergie d'ionisation de cet ion hydrogénéoïde.
- 5- On étudie la transition qui correspond à la désexcitation d'un niveau  $n = 5$  vers le niveau  $n = 4$  pour cet hydrogénéoïde. Calculer la longueur d'onde associée à cette transition. À quel domaine du spectre électromagnétique correspond-elle ? Quelle est la couleur associée ?

**2) Nombres quantiques, configuration électronique.**

- 1- Rappeler le nom et les valeurs possibles que peuvent prendre les différents nombres quantiques.
- 2- Considérons un électron caractérisé par une fonction d'onde  $4p$ .
  - a) Quels sont les nombres quantiques qui lui sont imposés ? Donner leurs valeurs.
  - b) Quels sont les nombres quantiques qui ne sont pas fixés et quelles valeurs peuvent-ils prendre ?
  - c) Combien d'électrons au total peut accueillir un niveau d'énergie de nombre quantique principal  $n = 1, n=2, n=3$  ?

Donner la configuration électronique du niveau  $n = 4$  totalement rempli.

- 3- Quels sont les éléments de la 4<sup>ème</sup> période qui possèdent dans leur état fondamental 2 électrons célibataires (exclure les éléments de transition) ? Donner le nom et la configuration électronique de chacun de ces éléments.
- 4- Un élément du tableau périodique possède 51 électrons.

- a) Ecrire sa configuration électronique complète avec le formalisme des cases quantiques pour les électrons de valence. Donner le nom de cet élément.  
 b) A quels numéros de ligne et de colonne du tableau périodique cet élément appartient-il ? c) Quels sont les degrés d'oxydation minimal et maximal de cet atome ?

### 3) Classification périodique et propriétés.

Données :  $1,00 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

- Définir le rayon atomique. Comment évolue-t-il au sein de la table périodique ?
- Sans calculer leurs rayons, classer les éléments suivants par ordre croissant du rayon atomique : Cl,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ . Justifier.
- On donne les valeurs des énergies de première ionisation pour les métaux alcalins.

Elément	Li	Na	K	Rb	Cs
EI	$8,63 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	5,1 eV	4,3 eV	$6,69 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	3,9 eV

Représenter graphiquement la variation de la première énergie d'ionisation en fonction du numéro atomique pour les alcalins.  
 Conclusions ?

### 4) Degré d'oxydation, liaisons, entités chimiques. Structures de Lewis et géométrie des molécules.

1- Soit BaO,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CrO}_3$  et  $\text{SO}_2$ .

a) Donner les DO des éléments dans ces composés. En déduire la nature des entités présentes ainsi que le type de la liaison chimique dans chaque composé. Justifier.

b) Donner les représentations de Lewis pour les composés lorsque cela est possible.

2- Dessiner les représentations de Lewis de l'ion  $\text{ClO}_4^-$ . Les quatre atomes d'oxygène sont-ils équivalents ? Justifier en présentant les formes limites de résonance et la forme moyenne (hybride). En déduire la géométrie de cet ion en précisant la valeur des angles de liaisons.

3- Représenter dans l'espace les molécules suivantes en indiquant le nom de la géométrie et la valeur approximative des angles de liaisons:  $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SeCl}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{I}_3^-$  et  $\text{ClO}_2\text{F}_3$ .

### 5) Structure du solide.

Le chrome possède la structure cubique centrée avec le paramètre de la maille  $a = 2,88 \text{ \AA}$ . Dessiner la structure cubique centrée. Calculer le rayon atomique du chrome. Calculer la masse volumique du chrome et sa compacité (on donne  $M(\text{Cr}) = 51,99 \text{ g/mol}$  et  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).