



UNIVERSITE DE MONTPELLIER
FACULTE DES SCIENCES



**Travaux Dirigés de Licence – HLCH 101 -
Chimie Générale – 2020/2021**

Ce fascicule comprend les exercices qui seront traités en travaux dirigés ainsi que des exercices d'entraînement ou de synthèse que l'on vous propose de faire afin de vous entraîner. Ces exercices sont des extraits d'examen dont vous pourrez trouver pour certains des corrigés sur Moodle.

Données à lire absolument avant de commencer à répondre aux questions que cela soit lors de la préparation des travaux dirigés ou le jour de l'examen.

Le jour de l'examen :

- ✓ toute réponse doit être justifiée et la qualité de la rédaction sera prise en compte
- ✓ lors des évaluations, soit vous n'aurez pas le droit d'utiliser de calculatrice, soit vous n'aurez le droit que d'utiliser une calculatrice non programmable, non graphique et à mémoire volatile.

Données numérique et consignes relatives aux travaux dirigés et aux exercices d'entraînement

1- Données numériques :

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $1,000 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$.

- 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.

Premières lignes du tableau périodique :

Tableau périodique des éléments

1 (Ia)												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	20,18 Ne 10	
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	3 (IIIb)	4 (IVb)	5 (Vb)	6 (VIb)	7 (VIIb)	8 (VIIIb)	9	10	11 (Ib)	12 (IIb)	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	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	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	88,91 Y 39	91,22 Zr 40	92,91 Nb 41	95,94 Mo 42	98,91 Tc* 43	101,07 Ru 44	102,91 Rh 45	106,42 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	
132,91 Cs 55	137,33 Ba 56	57-70	174,97 Lu 71	178,49 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	Po* 84	At* 85	Rn* 86
Fr* 87	Ra* 88	89-102	Lr* 103	Rf* 104	Db* 105	Sg* 106	Bh* 107	Hs* 108	Mt* 109	Uun* 110	Uuu* 111	Uub* 112						

138,92 La 57	140,12 Ce 58	140,91 Pr 59	144,24 Nd 60	Pm* 61	150,36 Sm 62	151,97 Eu 63	157,25 Gd 64	158,93 Tb 65	162,50 Dy 66	164,93 Ho 67	167,26 Er 68	168,93 Tm 69	173,04 Yb 70
Ac* 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np* 93	Pu* 94	Am* 95	Cm* 96	Bk* 97	Cf* 98	Es* 99	Fm* 100	Md* 101	No* 102

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

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	Ln 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											

Prérequis du lycée supposés acquis à l'entrée de l'université

La réussite dans l'UE CH101 nécessite des prérequis supposés connus à l'entrée de l'université. Nous vous les rappelons dans ce document. Nous vous demandons de faire les TD proposés ci-dessous afin de vous assurer que vous maîtrisez bien ces prérequis. Vous devez les faire la première semaine (semaine du 9 septembre). Ces TD ne seront pas corrigés lors d'une séance de travaux dirigés, néanmoins vous pourrez lors de la première séance poser des questions sur des points que vous n'auriez pas compris. Des éléments de corrigés de ces exercices sont également fournis sur le cours Moodle.

Tous ces prérequis pourront faire l'objet de question lors des examens.

Pour chaque connaissance supposée acquise à l'entrée de l'université mentionnée ci-dessous, une référence d'ouvrage vous est proposée afin de vous permettre d'acquérir ces connaissances de base indispensables dans le cas où vous ne les auriez pas acquises. Les livres traitant de la chimie au niveau du 1^{er} cycle sont nombreux et bon nombre se trouvent à la bibliothèque. Les deux ouvrages mentionnés ci-dessous dans les connaissances supposées acquises à l'entrée de l'université sont les suivants :

Référence 1 : « **Chimie** » de Stéphane Perrio, Béatrice Roy et Jean-Yves Winum , éditeur Dunod, 2017

Référence 2 : « **Chimie : molécules, matière et métamorphoses** » P. Atkins et L. Jones édité par DeBoeck Université, 1998

Référence 3 : « **Mémo visuel de chimie générale Collection : Tout en fiches** », Dunod, janvier 2019

Isabelle Bonnamour, Jean-Sébastien Filhol, Frédéric Lemoigno, Nathalie Perol, Jean-Yves Winum

Connaissances supposées acquises à l'entrée de l'université :

- **Unités du système international, conversion entre unités** (Référence 1 : pages 6-9)
- **Notions de mathématique**
 - ✓ Étude d'une fonction, dérivée, intégrale, fonction logarithme
 - ✓ Géométrie : volume d'un parallélépipède, d'une sphère, théorème de Pythagore
- **Définition d'une mole** (Référence 1 : pages 27)
- **L'atome : symbole chimique, composition d'un atome, isotope, masse molaire atomique** (Référence 1 : pages 24-27)
- **Molécule, Ions**
 - ✓ Définition Molécule, ion moléculaire (Référence 2 : pages 15-16)
 - ✓ Formule brute (Référence 1 : page 110)
 - ✓ Représentation d'une molécule développée, semi-développée, topologique (Référence 1 : page 112)

- ✓ Principales fonctions en chimie organique : alcane, alcène, alcyne, benzène, alcool, éther, aldéhyde, cétone et acide carboxylique (Référence 2 : pages 389-404)
- ✓ Isomère : définition, propriétés chimiques et physiques (Référence 2 : pages 406-407)
- ✓ Masse molaire moléculaire (Référence 2 : pages 53-55)
- ✓ Notion de solvant, de soluté (Référence 1 : page 224)
- **Généralités sur les réactions chimiques**
 - ✓ Équilibrage d'une équation chimique (Référence 1 : pages 198-200)
 - ✓ Réaction totale, réaction équilibrée (Référence 1 : pages 201)
 - ✓ Stœchiométrie et avancement d'une réaction (Référence 1 : pages 201)
 - ✓ Tableau d'avancement, notion de composés en excès, en défaut (Référence 1 : pages 202-205)
 - ✓ Vitesse de réaction : réaction rapide/lente
 - ✓ Notion de catalyseur (Référence 1 : début page 316)
- **Réactions acido-basiques dans l'eau**
 - ✓ Définition d'un acide dans l'eau (Référence 1 : début page 228)
 - ✓ Définition d'un acide fort, exemple HCl, définition d'un acide faible, exemple CH₃CO₂H (Référence 1 : page 232)
 - ✓ Définition d'une base forte, exemple la soude (NaOH), définition d'une base faible, exemple NH₃
 - ✓ Constante d'acidité K_a (Référence 1 : page 233)

Savoir-faire supposé acquis à l'entrée de l'université :

- **Conversion entre unités, utilisation des unités du système international et des unités usuelles**
- **Atome**
 - ✓ Déterminer la composition d'un atome
 - ✓ Connaître l'ordre de grandeur d'un atome
 - ✓ Utiliser la notion de masse molaire
- **Molécule :**
 - ✓ Donner la représentation développée, semi-développée, topologique d'une molécule
 - ✓ Identifier les principales fonctions organiques
 - ✓ Calculer une masse molaire d'un composé moléculaire, utiliser cette grandeur.
 - ✓ Calculer des concentrations molaires d'un soluté dans un solvant.
- **Généralités sur les réactions chimiques**
 - ✓ Équilibrer une équation chimique
 - ✓ Bâtir un tableau d'avancement afin d'estimer les espèces en présence à la suite d'une réaction totale, identifier les composés en excès et en défaut
- **Réactions acido-basiques dans l'eau**
 - ✓ Écrire la réaction d'un acide fort ou faible avec l'eau
 - ✓ Écrire la réaction d'une base forte ou faible avec l'eau.

1- L'atome de symbole A_ZX

- 1.1- De quoi est constitué un atome noté A_ZX ? Que représente Z ? A ? Comment les nomme-t-on ? Appliquer cela à ${}^{238}_{92}U$. (U représente l'élément Uranium)
- 1.2- Quel est l'ordre de grandeur du rayon d'un atome ? Choisir l'unité correcte : Le rayon de l'atome d'uranium vaut 175 \square mm \square μ m \square nm \square pm \square fm
- NB : A l'avenir, lorsque vous déterminerez un rayon d'atome, vous vérifierez, avant de donner une valeur, que la valeur que vous obtenez a le bon ordre de grandeur.**
- 1.3- Définir ce que sont deux isotopes. Ont-ils les mêmes propriétés physiques ? chimiques ?
- 1.4- ${}^{238}_{92}U$ et ${}^{235}_{92}U$ sont-ils des isotopes ?
- 1.5- Qu'est-ce qu'une mole sachant que le nombre d'Avogadro N_A est égal à $6,022 \cdot 10^{23}$?
- 1.6- La masse molaire de ${}^{12}_6C$ est égale, par définition de la notion de mole, à 12 g mol^{-1} . En déduire dans le système international la masse d'un atome de ${}^{12}_6C$.
- 1.7- Par définition, on définit une unité de masse uma telle que 1 uma est un égal à un douzième de la masse de l'atome ${}^{12}_6C$. Calculer dans le système international 1 uma.
- 1.8- Dans le tableau périodique donné en 1^{ière} page, il est indiqué pour l'atome de carbone :

12,01
C
6

sachant 12,01 correspond à la masse moyenne des différents isotopes rencontrés à l'état naturel en utilisant l'unité uma.

En ne considérant que les deux principaux isotopes du carbone (12 et 13) et sachant que la masse d'un atome ${}^{13}_6C$ est égale à 13,003 uma, déduire le pourcentage de chacun.

2- Eau, méthoxyméthane et éthanol

Considérons deux récipients : un cube de côté $a = 2 \text{ dm}$ et une sphère de diamètre $d = 2 \text{ dm}$.

- 2.1- Sans faire de calcul, quel est le volume le plus élevé entre le cube de côté $a = 2 \text{ dm}$ et une sphère de diamètre $d = 2 \text{ dm}$?
- 2.2- Donner l'expression du volume de ces deux récipients en fonction de a pour le cube et de d pour la sphère. Faire l'application numérique dans le système international. Donner également ce volume en litre.
- 2.3- Calculer la masse d'eau que l'on peut mettre dans ces deux récipients. Combien y a-t-il de moles d'eau présentes dans ces récipients ?
- 2.4- L'éthanol et le méthoxyméthane ont la même formule chimique C_2H_6O . Comment appelle-t-on deux composés chimiques qui ont la même formule chimique brute mais qui sont différents ? Ont-ils les mêmes propriétés chimiques ? physiques ?

- 2.5- Donner les représentations développées, semi-développées et topologiques de l'éthanol et du diméthyl éther.
- 2.6- Calculer la masse de diméthyl éther pur que l'on peut mettre dans le cube de côté $a = 2$ dm sachant que sa masse volumique vaut $710 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- 2.7- La solubilité de cet éther dans l'eau est de $69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Combien de moles d'éther peut-on solubiliser dans 1 litre d'eau ? Comparer ce chiffre au nombre de moles d'eau présentes dans 1 litre d'eau pure.

3- Réaction chimique

3.1- Réaction de combustion du butane

- 3.1.1- Qu'est-ce qu'une réaction totale ?
- 3.1.2- La réaction de combustion totale du butane $(\text{C}_4\text{H}_{10})_{\text{gaz}}$ à 25°C avec du dioxygène gazeux produit du CO_2 gazeux et de l'eau liquide. Écrire l'équation chimique. Vous indiquerez la démarche suivie pour équilibrer la réaction.
- 3.1.3- Considérons que 4 moles de butane réagissent sur 7 moles de dioxygène. Bâtir le tableau d'avancement. Indiquer la composition finale, le réactif en excès et celui en défaut.

3.2- Catalyseur

À quoi sert un catalyseur ? Donner un exemple.

4- Réaction acido-basique dans le solvant eau

Une réaction acido-basique correspond au transfert d'un proton (H^+) de l'acide vers la base : l'acide cède un proton et la base capte ce proton. La réaction peut être soit totale (on parle alors d'acide fort) ou équilibrée (on parle d'acide faible) :

✓ Dans l'eau, un acide fort réagit totalement dans l'eau et cède un proton :



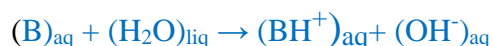
Un acide fort réagit sur le solvant eau totalement pour produire des cations H_3O^+ dont la concentration est mesurée à l'aide d'un pH-mètre. En effet, le pH d'une solution est donné par la formule $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$. La connaissance du pH permet de connaître la concentration en $[\text{H}_3\text{O}^+]$. L'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO_3) sont des exemples d'acide fort.

✓ Dans l'eau, si la réaction n'est pas totale mais qu'un équilibre s'établit, l'acide est dit faible : il cède partiellement un proton, on dit aussi qu'il est partiellement dissocié : $\text{AH}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \rightleftharpoons \text{A}^-_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$.

Un acide faible est caractérisé par la constante d'équilibre d'acidité $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$ qui permet de déterminer les proportions d'acide (AH) et de base (A^-) présentes dans l'eau à un pH donné.

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, l'acide éthanoïque (également nommé acide acétique) est un exemple d'acide faible dont la constante d'équilibre vaut $10^{-4,8}$.

✓ Dans l'eau, une base forte (B) réagit totalement sur le solvant l'eau et arrache un proton à l'eau : un anion hydroxyde (OH^-) est produit. Sa concentration peut être déduite par la connaissance du pH du milieu car à 25°C $[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$.



L'éthanolate ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) en est un exemple.

L'hydroxyde de sodium solide (NaOH)_{solide} (dont la solution aqueuse est nommée également soude en laboratoire) ou l'hydroxyde de potassium solide KOH (dont la solution aqueuse est nommée également potasse en laboratoire) sont des bases fortes : NaOH se dissocie dans l'eau totalement pour donner une solution aqueuse de $(\text{Na}^+)_{\text{aq}} + (\text{OH}^-)_{\text{aq}}$ tandis que KOH se dissocie totalement dans l'eau pour donner une solution aqueuse de $(\text{K}^+)_{\text{aq}} + (\text{OH}^-)_{\text{aq}}$.

✓ Dans l'eau, si la réaction n'est pas totale et qu'un équilibre s'établit la base est dite faible : elle capte partiellement un proton au solvant eau. $(\text{B})_{\text{aq}} + (\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} \rightleftharpoons (\text{BH}^+)_{\text{aq}} + (\text{OH}^-)_{\text{aq}}$

L'ammoniac (NH_3) est un exemple de base faible.

NB : Vous pouvez lire dans certains ouvrages qu'un acide est tel qu'il cède un proton :

$(\text{AH})_{\text{aq}} \rightarrow (\text{A}^-)_{\text{aq}} + (\text{H}^+)_{\text{aq}}$ C'est une notation simplifiée. Néanmoins en chimie, il est assez courant d'écrire $(\text{H}^+)_{\text{aq}}$ au lieu de $(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{aq}}$.

- 4.1- On dit qu'un acide fort tel que HCl (acide chlorhydrique), HNO_3 (acide nitrique) n'existe pas dans l'eau. Ecrire la réaction ayant lieu et justifier pourquoi on dit qu'un acide fort n'existe pas dans l'eau. De même, justifier pourquoi l'on dit qu'un acide fort se dissocie totalement.
- 4.2- Nous rappelons que $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$: la mesure du pH permet de mesurer la concentration de H_3O^+ et de ce fait l'acidité du système. Considérons une solution de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl, un acide fort, quelle est la concentration de H_3O^+ dans la solution ? En déduire le pH.
- 4.3- Au contraire un acide faible comme $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ existe dans l'eau car la réaction suivante est équilibrée et non totale : $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{aq}} + (\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{aq}} + (\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{aq}}$. Considérons une solution de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. La concentration en H_3O^+ dans cette solution est-elle supérieure, égale ou inférieure à celle d'une solution $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl traitée à la question précédente ?

I- Étude de l'atome d'hydrogène et des systèmes hydrogénoïdes

Connaissances à acquérir :

- **La lumière :**
 - Onde électromagnétique (amplitude, périodicités spatiale et temporelle, notion de longueur d'onde, période, fréquence, vitesse de propagation, unité de ces grandeurs)
 - Domaine des longueurs d'onde du visible (700nm à 400nm), localisation de longueur d'onde infra-rouge et ultraviolet par rapport à celle du visible.
 - Dualité de la lumière : à la fois une onde et décrite par des particules nommés photons corps de masse nulle et d'énergie $E=h\nu$ (h constante de Planck).
- **Dualité onde-particule : fondement de la mécanique quantique**
 - Aspect ondulatoire de la matière (Louis de Broglie), une particule caractérisée par une quantité de mouvement p est associée à une onde de longueur d'onde $\lambda=h/p$.
 - Principe d'incertitude de Heisenberg, le produit $\Delta x \Delta p_x$ de l'ordre de $h/2\pi$.
 - Principe de la mécanique quantique : la densité de probabilité de présence, $dP/dV=|\psi|^2$
 - Équation de Schrödinger (son existence doit être connue, son expression n'est pas à connaître pas plus que sa résolution), solutions de l'équation (une énergie associée à une ou plusieurs fonctions d'onde associées), notion de spectre énergétique, notion de niveau d'énergie dégénéré et de dégénérescence, notion de quantification de l'énergie
 - Domaine d'application de la mécanique classique et de la mécanique quantique
- **Application à l'atome d'hydrogène et aux cations hydrogénoïdes**
 - Définition d'un hydrogénoïde
 - Connaître les forces de Coulomb présentes dans les hydrogénoïdes : forces de coulomb proportionnelle à Z et inversement proportionnelle au carré de la distance électron-noyau.
 - Énergie potentielle d'interaction entre l'électron et le noyau : formule à connaître ($V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R}$)
 - Définition et sens physique des coordonnées sphériques
 - Solutions de l'équation de Schrödinger ($E_n=-13,6 Z^2/n^2$ eV, $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$, n entier positif non nul, l entier positif variant de 0 à $n-1$, m entier relatif variant de $-m$ à $+m$)
 - Représentation du spectre énergétique pour un hydrogénoïde : application à la spectroscopie électronique d'émission (série de Lyman, Balmer et Paschen pour l'atome d'hydrogène, le nom des différentes séries n'est pas à connaître mais la notion de série l'est) et d'absorption, comparaison du spectre de l'hydrogène avec celui des hydrogénoïdes.
 - Orbitales atomiques, nomenclature des orbitales atomiques (ns, np, nd, nf,...), propriétés comparées des différentes orbitales ns et np, notion de surfaces nodales, augmentation du nombre de surfaces nodales lorsque l'énergie augmente, la représentation des orbitales atomiques ns et np doit être connue. Les expressions mathématiques des différentes orbitales atomiques ne sont pas à connaître.
 - Spin de l'électron : expérience de Stern et Gerlach, nombre quantique de spin, une propriété essentielle de l'électron.

Savoir-faire à acquérir :

- **Spectre énergétique**
 - Savoir calculer l'énergie (en électron-volt et en Joule) des photons d'une lumière monochromatique de longueur d'onde λ donnée et réciproquement
 - Bâtir et exploiter le diagramme énergétique d'un hydrogénoïde en exprimant les énergies en électron-volt.
 - Exploiter le diagramme énergétique (donné) d'un composé
 - Prédire si une lumière monochromatique peut être absorbée ou émise par le système. Prédire si l'excitation conduit à l'ionisation du système.
 - Prédire la couleur d'un système connaissant son spectre d'absorption.
 - Savoir comparer le spectre énergétique de deux hydrogénoïdes.
- **Fonction(s) d'onde et énergie associée**
 - Calculer la densité de probabilité de présence de l'électron
 - Prédire le positionnement des surfaces nodales
 - Donner la dégénérescence d'un niveau énergétique
- **Orbitales atomiques**
 - Savoir représenter les orbitales atomiques (ns et np) de différents hydrogénoïdes à une même échelle.
 - Établir un lien entre l'étendue spatiale d'une orbitale atomique et son énergie

1- Spectroscopie de l'atome d'hydrogène.

- 1.1- Les énergies de l'atome d'hydrogène sont quantifiées. Que cela signifie-t-il ?
- 1.2- Après avoir défini ce qu'est un hydrogénoïde et avoir donné des exemples d'hydrogénoïde, donner l'expression des niveaux d'énergie d'un hydrogénoïde (en eV).
- 1.3- Représenter sur un diagramme énergétique les 6 premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène et donner leurs valeurs en eV. À quoi correspond dans un tel diagramme l'énergie nulle?
- 1.4- Rappeler en nm le domaine des longueurs d'onde associées au visible. En déduire en eV le domaine énergétique des transitions associées à des longueurs d'onde du visible.
- 1.5- Les raies du spectre de l'atome d'hydrogène sont classées en séries : Lyman ($n_f = 1$), Balmer ($n_f = 2$) et Paschen ($n_f = 3$). Les représenter sur un schéma faisant apparaître les différents niveaux énergétiques. Dans quel domaine se trouvent les transitions de ces différentes séries : UV, visible ou infra-rouge ?
- 1.6- Un atome d'hydrogène dans l'état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1 , puis émet un photon de longueur d'onde λ_2 .
 - ✓ Sur quel niveau d'énergie se trouve l'atome d'hydrogène après absorption d'un photon de longueur d'onde λ_1 égale à 97,28 nm?
 - ✓ Quel est le niveau d'énergie après émission d'un photon de longueur d'onde λ_2 égale à 1879 nm?
- 1.7- Que se passe-t-il si un atome d'hydrogène initialement dans l'état fondamental absorbe un photon d'énergie égale à $0,75 \times 13,6 \text{ eV} = 10,2 \text{ eV}$? Que se passe-t-il si l'énergie du photon vaut $1,5 \times 13,6 = 20,4 \text{ eV}$?

2- Spectroscopie et astronomie : étude et conséquences du rayonnement émis par les quatre étoiles du cœur de la nébuleuse d'Orion.

- 2.1- Expliquer le phénomène conduisant un atome à absorber de la lumière d'une fréquence donnée. Dans quel cas cela se produit-il ? Illustrer par un exemple concret.
- 2.2- Expliquer le phénomène conduisant un atome à émettre de la lumière d'une fréquence donnée. Dans quel cas cela se produit-il ? Illustrer par un exemple concret.
- 2.3- Pour l'atome d'hydrogène, donner l'expression de l'énergie mise en jeu lors d'une transition électronique entre un état initial défini par le nombre quantique principal n_i et un état final défini par le nombre quantique principal n_f ?

2.4- Nébuleuse d'Orion



Une nébuleuse est une poche de gaz interstellaire localisée en un endroit de l'espace. La nébuleuse d'Orion est située à environ 1600 années-lumière de la Terre, dans la constellation d'Orion. Elle est visible à l'œil nu. Elle forme un nuage de gaz constitué pour l'essentiel d'atomes d'hydrogène. Au cœur de cette nébuleuse, quatre étoiles émettent un rayonnement de longueur d'onde égale à $9,507 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ qui est en partie absorbé par l'hydrogène constitutif de la nébuleuse.

- 2.4.1- Quelle est la fréquence du rayonnement émis par les étoiles ?
- 2.4.2- Quelle est l'énergie d'un photon de ce rayonnement ?

Ce rayonnement est absorbé par les atomes d'hydrogène de la nébuleuse. On suppose qu'avant l'absorption d'un photon de ce rayonnement, les atomes d'hydrogène sont dans leur état fondamental.

- 2.5- Quelle sera la valeur du nombre quantique principal de l'électron d'un atome d'hydrogène après absorption d'un tel photon ? (Il est important de conserver une bonne précision des calculs numériques pour obtenir un résultat cohérent à cette question.)

2.6- Représenter cette transition sur le diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

La lumière émise par la nébuleuse est due à la transition électronique entre les niveaux $n_i = 3$ et $n_f = 2$.

2.7- Quelle sont la fréquence et la longueur d'onde correspondant aux photons mis en jeu lors de cette transition ?

2.8- Cette raie est-elle dans le spectre visible ? Si oui, en déduire la couleur de la nébuleuse d'Orion.

3- Spectroscopie des hydrogénoïdes.

3.1- Que vaut l'énergie d'ionisation de l'ion He^+ (initialement dans son état fondamental), par rapport à celle d'un atome d'hydrogène ? Que se passe-t-il si l'on excite He^+ avec un photon dont l'énergie est supérieure à son énergie d'ionisation ?

3.2- Que se passe-t-il si on envoie sur de l'hydrogène atomique à l'état fondamental un photon ayant une énergie égale à l'énergie d'ionisation de He^+ ? Même question si on envoie le photon sur Li^{2+} à l'état fondamental.

4- Nombres quantiques et orbitales atomiques

On rappelle l'expression mathématique de l'orbitale $1s$ des hydrogénoïdes :

$$\varphi_{100} \equiv \varphi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

4.1- Dans l'expression de la fonction d'onde, quelle est la signification physique de Z et a_0 ?

4.2- Quelle est la signification physique de $|\Psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\phi)|^2$?

4.3- Par quels nombres quantiques caractérise-t-on une fonction d'onde ? Quelles valeurs peuvent-ils prendre ?

4.4- Caractère plus ou moins diffus d'une orbitale :

- Est-il normal que plus n augmente (à Z fixé), plus les fonctions d'onde soient diffuses ?
- Comment comprendre que plus Z augmente (à n fixé), plus les maxima de ces fonctions d'onde sont atteints pour de faibles valeurs de r ?

4.5- On va considérer trois grandeurs :

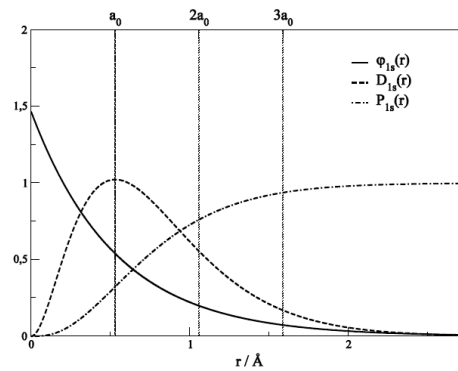
- La densité de probabilité de présence d'un électron $1s$
- La probabilité de trouver un électron $1s$ entre deux sphères de rayon R et $R+dR$ donnée par l'expression $4\pi R^2 |\varphi_{1s}|^2 dR$. On parle de densité de probabilité radiale.
- La probabilité de trouver un électron $1s$ dans une sphère de rayon r_0 donnée par la formule $P_{1s}(r_0) = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 |\varphi_{1s}|^2 dr$

Définir ce qu'est la densité de probabilité de présence d'un électron.

4.6- La probabilité de présence d'un électron $1s$ d'un hydrogénoïde de numéro atomique Z dans une sphère de rayon r_0 centrée sur le noyau est donnée par :

$$P_{1s}(r_0) = 1 - \left(1 + \frac{2Zr_0}{a_0} + \frac{2Z^2r_0^2}{a_0^2} \right) e^{-2Zr_0/a_0}$$

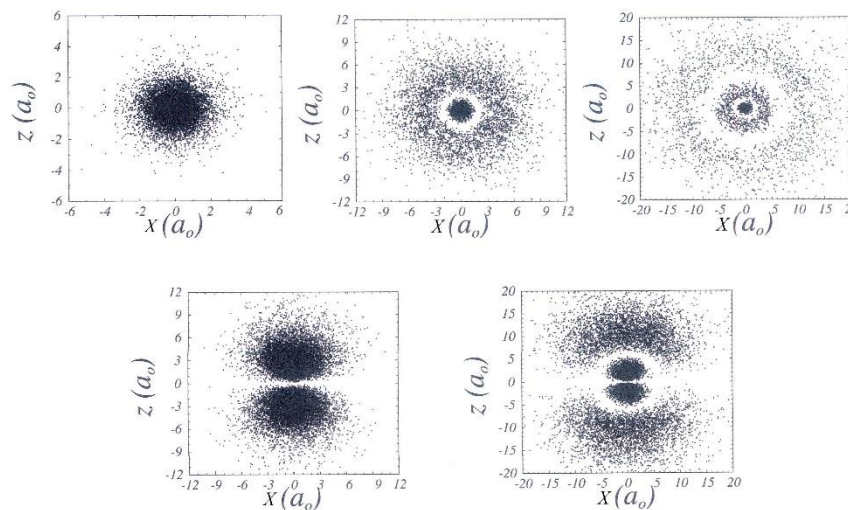
Le graphique ci-dessous représente pour un atome d'hydrogène l'orbitale $\varphi_{1s}(r)$, la densité de probabilité radiale associée $D_{1s}(r)$ et la probabilité de présence dans une sphère $P_{1s}(r)$:



- Déterminer numériquement $P_{1s}(a_0)$, $P_{1s}(2a_0)$ et $P_{1s}(3a_0)$ pour H et pour Li^{2+} . Que se passe-t-il si r tend vers l'infini (on pourra vérifier graphiquement les résultats trouvés)?
- En quoi une orbitale $1s$ de H sera-t-elle différente d'une orbitale $1s$ de Li^{2+} ?

5- Représentation des orbitales atomiques (O.A.)

Les schémas ci-dessous représentent la densité électronique d'orbitales de l'atome d'hydrogène dans le plan xOz . Préciser de quelles orbitales atomiques il s'agit et combien il y a de surfaces nodales. Représenter par un schéma ces cinq O.A. à la même échelle.



6- Quiz : parmi ces propositions, justifier celles qui sont vraies et corriger celles qui sont fausses.

- 6.1- L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène ne dépend que du nombre quantique principal n .
- 6.2- Les O.A. de type « s » ont la symétrie sphérique.
- 6.3- Une surface nodale est une surface sur laquelle la densité électronique est nulle.
- 6.4- Les O.A. $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ possèdent chacune un axe de révolution qui est l'un des axes de coordonnées.
- 6.5- He^{2+} est un ion hydrogénoïde.
- 6.6- Dans Li^{2+} , l'énergie des orbitales atomiques ne dépend que du nombre quantique principal n .
- 6.7- Un atome excité est un atome qui a perdu un électron.
- 6.8- Lorsque le nombre quantique principal augmente, une orbitale atomique est de plus en plus diffuse pour un atome donné.
- 6.9- L'O.A. $\psi_{4,1,0}$ a la symétrie sphérique.
- 6.10- L'O.A. $\psi_{4,3,3}$ est une O.A. de type f .
- 6.11- En émettant un photon (une onde électromagnétique), un atome retourne toujours à l'état fondamental.
- 6.12- L'énergie d'ionisation de He^+ est quatre fois plus grande que celle de l'atome d'hydrogène.

Pour vous entraîner, le premier QCM posé en 2018

Données :

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

Question 1 Choisir, parmi ces 6 valeurs, la valeur pouvant décrire le rayon de l'atome d'hydrogène

- A 52 mm B 52 pm C 52 nm D 52 fm E 52 μm F 52 m

Question 2 L'atome de chlore apparaît dans le tableau périodique de la façon suivante ${}_{17}^{35,45}\text{Cl}$. Sachant que l'élément chlore peut exister à l'état naturel sous deux formes ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ et ${}_{17}^{37}\text{Cl}$, quelle est la proportion à l'état naturel de ces deux formes ? Choisir la bonne réponse. Vous n'avez pas nécessairement besoin de faire un calcul pour répondre à cette question.

- A La proportion de ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ est proche de 75%, celle de ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ proche de 25%.
- B La proportion de ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ est proche de 75%, celle de ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ proche de 25%.
- C Il y a autant de ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ que de ${}_{17}^{35}\text{Cl}$.
- D La proportion de ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ est supérieure à 99%.
- E La proportion de ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ est proche de 90%, celle de ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ proche de 10%.

Question 3 Considérons une lumière caractérisée par une longueur d'onde 406 nm. Quelle est l'énergie en eV du photon ?

- A $3,06 \cdot 10^{-3}$ C 3,06 E $4,90 \cdot 10^6$ G 306
 B 4,9 D $4,90 \cdot 10^{-19}$ F $3,06 \cdot 10^{19}$

Question 4 Parmi les propositions suivantes, laquelle est correcte sachant que deux systèmes iso-électroniques possèdent le même nombre d'électrons ?

- A Al^{3+} et F^- sont isoélectroniques C Na^- et Ne sont isoélectroniques
 B Al^+ et Na sont isoélectroniques D Cl^- et Br sont isoélectroniques

Question 5 L'atome de chlore peut se trouver sous les deux formes suivantes $^{35}_{17}Cl$ et $^{37}_{17}Cl$. A-t-on affaire à deux isomères ou deux isotopes ? ont-ils autant de protons ? de neutrons ?

- A $^{35}_{17}Cl$ et $^{37}_{17}Cl$ sont deux isotopes, ils ne possèdent pas le même nombre de neutrons mais possèdent le même nombre de protons.
 B $^{35}_{17}Cl$ et $^{37}_{17}Cl$ ont deux isomères, ils ne possèdent pas le même nombre de neutrons mais possèdent le même nombre de protons.
 C $^{35}_{17}Cl$ et $^{37}_{17}Cl$ sont deux isotopes, ils ne possèdent pas le même nombre de protons mais possèdent le même nombre de neutrons.
 D $^{35}_{17}Cl$ et $^{37}_{17}Cl$ sont deux isomères, ils ne possèdent pas le même nombre de protons mais possèdent le même nombre de neutrons.

Question 6 Considérons la réaction de combustion totale du méthane c'est-à-dire la réaction du méthane (CH_4) gazeux réagissant sur du dioxygène gazeux donnant de l'eau à l'état liquide et du CO_2 à l'état gazeux. On considère que cette réaction est totale et qu'initialement il y a 3 moles de méthane et une mole de dioxygène. Le méthane est-il en excès ou en défaut ? combien de mole(s) de molécules d'eau obtient-on ?

- A Le méthane est en défaut et 2 moles de molécules d'eau sont formées.
 B Le méthane est en excès et une mole de molécules d'eau est formée.
 C Le méthane est en excès et 0,5 mole de molécules d'eau est formée.
 D Le méthane est en excès et 2 moles de molécules d'eau sont formées.
 E Le méthane est en défaut et 3 moles de molécules d'eau sont formées.
 F Le méthane est en excès et 6 moles de molécules d'eau sont formées.

Question 7 La solubilité dans l'eau du sel de formule NaCl est de $359 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 20°C . Combien de mole(s) de NaCl peut-on solubiliser dans 1 litre d'eau ?

- A 1,63 C 94,3 E 6,14 G 61,4
 B 0,11 D 9,43 F 11 H 0,61

Question 8 Considérons le système Be^{3+} initialement dans un état excité décrit par une orbitale atomique 3d. Quel est le second nombre quantique caractérisant cette orbitale atomique ? Quelle est l'énergie minimale exprimée en eV à fournir à ce système pour l'ioniser ? Choisir parmi ces différences réponses.

- A Le second nombre quantique vaut 2, l'énergie minimale pour l'ioniser vaut 24,2 eV
- B Le second nombre quantique vaut 2, l'énergie minimale pour l'ioniser vaut 217,6 eV
- C Le second nombre quantique vaut 3, l'énergie minimale pour l'ioniser vaut 217,6 eV
- D Le second nombre quantique vaut 1, l'énergie minimale pour l'ioniser vaut 217,6 eV
- E Le second nombre quantique vaut 1, l'énergie minimale pour l'ioniser vaut 24,2 eV
- F Le second nombre quantique vaut 0, l'énergie minimale pour l'ioniser vaut 217,6 eV

Question 9 Que se passe-t-il si l'on envoie sur le cation He^+ à l'état fondamental un photon d'énergie égale à 48,36 eV ?

- A Le photon est absorbé mais ne permet pas l'ionisation de He^+ .
- B Un photon est émis et permet l'ionisation.
- C Le photon est absorbé et permet l'ionisation de He^+ .
- D Le photon n'est pas absorbé.

Question 10 Parmi les propositions suivantes, identifier l'hydrogénoïde :

- A He^{2+}
- B Li^+
- C H^+
- D Be^{3+}

Question 11 Quelle est la formule donnant l'énergie en eV des niveaux d'énergie des états liés d'un hydrogénoïde également nommés niveaux d'énergie des états stationnaires d'un hydrogénoïde ?

- A $E = 13,6 \frac{Z^2}{n^2}$ avec n étant un entier non nul
- B $E = -13,6 \frac{Z}{n^2}$ avec n étant un entier
- C $E = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$ avec n étant un entier
- D $E = -13,6 \frac{n^2}{Z^2}$ avec n étant un entier
- E $E = 13,6 \frac{Z}{n^2}$ avec n étant un entier non nul
- F $E = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$ avec n étant un entier non nul

Pour vous entraîner, des exercices posés dans les examens des années passées.

Exercice d'application n°1 : Spectroscopie de l'atome d'hydrogène et du Li^{2+} (extrait examen juin 2018)

1- Atome d'hydrogène

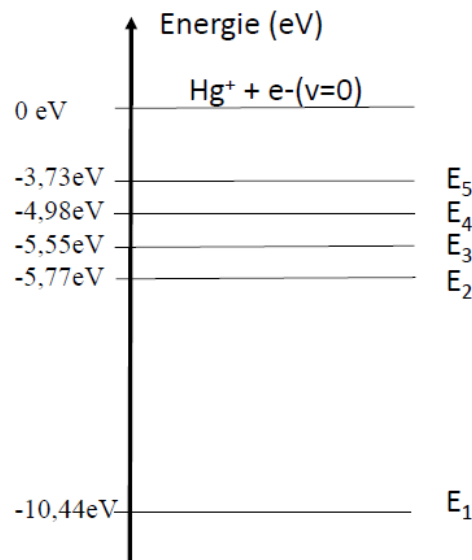
- 1.1- Représenter les quatre premiers niveaux d'énergie permis pour l'atome d'hydrogène sur un axe énergétique et indiquer la valeur de leurs énergies en eV ainsi que les orbitales atomiques associées à ces niveaux. On indiquera également la signification de l'énergie nulle sur cet axe.
- 1.2- L'électron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

2- Cation Li^{2+}

- 2.1- Représenter les quatre premiers niveaux d'énergie permis pour Li^{2+} sur un axe énergétique et indiquer la valeur de leurs énergies en eV ainsi que les orbitales atomiques associées à ces niveaux. En quoi est-ce différent de celui qui a été donné en question 1.1
- 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 1.2.

Exercice d'application n°2 : Le Mercure, Hg, Z=80 (extrait examen janvier 2018)

Les niveaux d'énergie du mercure, atome polyélectronique, sont quantifiés comme le sont les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. Leur position est donnée sur la figure ci-dessous sur laquelle E_1 indique l'état fondamental et $E = 0 \text{ eV}$ correspond au mercure ionisé (Hg^+).



- 1- Que signifie que les niveaux d'énergie sont quantifiés ?
- 2- Quelle est la plus grande longueur d'onde exprimée en picomètre dans le vide des radiations que peut absorber un atome de mercure à l'état fondamental ?
- 3- Que se passe-t-il si l'on envoie une lumière dont les photons ont une énergie de 6,4 eV sur l'atome de mercure initialement à l'état fondamental ? Même question pour une énergie de 12,3 eV.
- 4- A partir du diagramme, expliquer l'émission d'un photon de longueur d'onde $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$.

Exercice d'application n°3 : Spectroscopie de l'atome d'hydrogène (extrait examen juin 2016)

- 1- Quels sont les 3 nombres quantiques caractérisant un électron dans un atome d'hydrogène ? Donner leur domaine de variation respectif.
- 2- Quelle est la formule donnant l'expression de l'énergie d'un atome d'hydrogène. Vous préciserez l'unité.
- 3- Considérons un atome d'hydrogène décrit par une orbitale atomique 4d. Quels sont les valeurs des nombres quantiques pouvant décrire une telle orbitale ?
- 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 ?
- 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 ?

Exercice d'application n°4 : Systèmes H et Li²⁺ (extrait examen janvier 2016)

- 1- Donner la formule de l'énergie des niveaux d'énergie de H et Li²⁺ en précisant l'unité utilisée.
- 2- Représenter le diagramme énergétique de H et Li²⁺ en plaçant les trois premiers niveaux d'énergie. Indiquer sur ce diagramme la signification de l'énergie nulle.
- 3- Donner l'énergie d'ionisation de H et Li²⁺ en précisant l'unité. À quoi est due la différence?
- 4- Représenter, en respectant l'échelle, la représentation symbolique d'une orbitale associée à n=1 pour H et Li²⁺. Quel est le nom de cette orbitale ?
- 5- On envoie un photon de longueur d'onde de 121,8 nm sur de l'hydrogène initialement dans son état fondamental. Que se passe-t-il ? Quel est l'état final ? Indiquer le(les) orbitale(s) atomique(s) associée(s) à ce niveau d'énergie.
- 6- On envoie un photon de longueur d'onde de 121,8 nm sur Li²⁺ initialement dans son état fondamental. Que se passe-t-il ? Quel est l'état final ? Indiquer le(les) orbitale(s) atomique(s) associée(s) à ce niveau d'énergie.

Exercice d'application n°5 : Le lithium (extrait examen juin 2019)

- 1- Donner la configuration électronique du lithium et de l'oxygène. Identifier les électrons de valence de ces deux atomes.
- 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.
- 3- **Spectroscopie de Li et de ses ions (Li⁺, Li²⁺, Li³⁺)**
 - 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.
 - 3.2- Écrire les équations correspondant à la 1^{ière}, 2^{nde}, 3^{ième} ionisations de Li.
 - 3.3- La première et la 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 ?
 - 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) ?
 - 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?
 - 3.6- Combien d'électron(s) possède Li²⁺ ? En déduire l'énergie de troisième ionisation.
 - 3.7- Comparer la valeur obtenue pour la troisième ionisation et celles fournies pour la première et la seconde ionisation. Commenter.

Exercice d'application n°6 : Systèmes H et He⁺ (extrait examen janvier 2017)

1- Représenter les diagrammes énergétiques de H et He⁺ en plaçant les trois premiers niveaux d'énergie dont on donnera les valeurs en eV. On utilisera la même échelle pour représenter ces diagrammes énergétiques. Pour chacun des niveaux d'énergies de He⁺, on indiquera le nombre des orbitales atomiques associées à ces niveaux et on donnera leur nom.

2- Pour le niveau n=2 de H et He⁺, représenter les orbitales associées à ce niveau en adoptant une échelle équivalente afin que l'on puisse comparer leur taille respective. Justifier cette évolution lorsque l'on passe de H à He⁺.

3- Donner l'énergie en eV d'un photon d'une longueur d'onde égale à $\lambda_1=102,77$ nm. Même question si la longueur d'onde est égale à $\lambda_2=30,45$ nm.

4- Excitation de H ou He⁺ par un rayonnement de longueur $\lambda_1=102,77$ nm ou $\lambda_2=30,45$ nm.

Excitation d'un atome d'hydrogène ou d'un ion He⁺ initialement à l'état fondamental par un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_1=102,77$ nm. Que se passe-t-il ?

Excitation d'un atome d'hydrogène ou d'un ion He⁺ initialement à l'état fondamental par un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_2=30,45$ nm. Que se passe-t-il ?

II- Atomes polyélectroniques.

Classification périodique des éléments.

Évolution des propriétés atomiques dans le tableau périodique

Connaissances à acquérir :

- **Étude de l'atome poly-électronique**
 - Hypothèse mono-électronique
 - Levée de la dégénérescence des orbitales ns/np/nd, règle de Klechkowski
 - Principe de Pauli
 - Règle de Hund (la différence entre une règle et un principe doit être connu)
 - Détermination de la structure électronique d'un atome à l'état fondamental en respectant la règle de Klechkowski
 - Définitions des électrons de cœur et de valence
 - Exceptions à la règle de Klechkowski pour les ions des métaux de transition. Les autres exceptions ne sont pas à connaître par cœur mais peuvent faire l'objet d'exercice.
- **Structure du tableau périodique**
 - Règle de construction du tableau périodique des éléments
 - Identification des bloc s, p, d et f
 - Détermination du nombre et de la nature des électrons de valence à partir de la position de l'atome dans le tableau périodique
- **Évolution des propriétés des éléments chimiques dans le tableau périodique et applications**
 - **Énergie d'ionisation**
 - Définition de la première ionisation et des suivantes, analyse de l'évolution des énergies d'ionisation successives d'un atome.
 - Évolution de la première énergie d'ionisation lorsque l'on parcourt une ligne du tableau ou une colonne, localisation dans le tableau périodique des atomes associés aux plus fortes énergie d'ionisation.
 - **Rayon atomique et ionique**
 - Évolution du rayon atomique lorsque l'on parcourt une ligne ou une colonne du tableau périodique, identification des atomes associés aux plus faibles rayons atomiques
 - Dimension du rayon atomique d'un atome comparée à celle de son cation ou son anion
 - **Électronégativité**
 - Définition de l'électronégativité
 - Évolution de l'électronégativité lorsque l'on parcourt une ligne ou une colonne du tableau périodique, localisation dans le tableau périodique des atomes associés aux plus fortes électronégativités.
 - Utilisation de cette notion d'électronégativité essentielle en chimie :
 - Définition d'un moment dipolaire (introduction de l'unité du Debye dont l'existence doit être connue mais dont la définition sera donnée le jour d'examen), polarité d'une molécule et d'une liaison chimique.
 - Polarité du solvant eau, existence de liaison hydrogène dans le solvant eau

- Propriétés de solvation de l'eau des molécules polaires et des ions.
- **Degré d'oxydation formel**
 - Définition d'un degré d'oxydation formel d'un atome
 - Domaine de variation des degrés d'oxydation des atomes
 - Méthode de détermination des degrés d'oxydation des atomes d'un système chimique
- **Métaux/Non-métaux**
 - Processus de conduction du courant des métaux, caractère isolant des non-métaux
 - Localisation des métaux et des non-métaux dans le tableau périodique
 - Métaux alcalins, métaux alcalinoterreux, post-transitionnels, métaux de transition
- **Notions de famille d'éléments et propriétés des principales familles d'éléments**
 - Les gaz rares : stabilité due à l'existence d'une couche électronique pleine
 - Les alcalins : métaux, degrés d'oxydation accessibles : deux degrés d'oxydation (0 et 1), composés réducteurs, énergie d'ionisation faible, électronégativité faible
 - Les alcalino-terreux : métaux, deux degrés d'oxydation (0 et 2), composés réducteurs, énergie d'ionisation faible, électronégativité faible
 - Les halogènes : non-métaux formant comme corps simples des molécules diatomiques A_2 , composés oxydants, énergie d'ionisation des atomes et électronégativité élevées pour les premiers halogènes
- **Application à l'étude de réaction d'oxydo-réduction simple**
 - Définition d'un oxydant, d'un réducteur, d'un couple rédox et de la demi-équation rédox associée à un couple.
On se limitera aux couples qui ne nécessitent pas de H^+ ou OH^- pour équilibrer la demi-équation rédox. Ces couples seront étudiés en CH202.
 - Détermination du nombre d'électrons échangés dans une demi-équation rédox en prenant en compte la variation des degrés d'oxydation.
 - Réaction d'oxydo-réduction : réaction au cours de laquelle a lieu un transfert d'électron d'un réducteur vers un oxydant et au cours de laquelle certains atomes changent de degré d'oxydation, obtention de cette dernière à l'aide des demi-équation rédox.

Savoir-faire à acquérir :

- **Pour un atome**
 - Déterminer la configuration électronique fondamentale d'un atome ou d'un ion connaissant son numéro atomique ou sa position dans le tableau périodique, identifier les électrons de valence et les électrons de cœur, donner la représentation des orbitales des électrons lorsqu'il s'agit d'orbitales atomes de type s ou p.
 - Dire s'il s'agit d'un métal ou d'un non-métal
 - Dire s'il appartient à une famille étudiée en cours (alcalin, alcalinoterreux, halogène, gaz rares) ou s'il s'agit d'un métal de transition.
 - Déterminer le domaine de variation des degrés d'oxydation possibles pour un atome
 - Déterminer le degré d'oxydation de cet atome dans un système chimique donné.
 - Savoir comparer ses énergies d'ionisation successives.

- Comparer ses propriétés (énergie d'ionisation, électronégativité, comportement métallique ou non métallique, nombre d'électrons de valence, domaine de variation des degrés d'oxydation possible) avec celles d'un autre atome.
- **Réactions d'oxydo-réduction**
 - Identifier l'oxydant et le réducteur dans un couple rédox, le nombre d'électrons échangés
 - Écrire la demi-équation rédox associée à un couple.
 - Prédire la réaction bilan d'une réaction d'oxydo-rédox. On se limitera pour les demi-équations et les réactions bilans aux couples d'oxydant réducteur qui ne nécessitent pas la présence de H^+ et de OH^- .

1- Configuration électronique.

- 1.1- Énoncer le principe de Pauli. Quelle en est la conséquence ?
- 1.2- Énoncer la règle de Klechkowski. On pourra s'aider d'un schéma.
- 1.3- Énoncer la règle de Hund et illustrer par un exemple où elle joue un rôle.
- 1.4- Donner la configuration électronique fondamentale du lithium (Li), carbone (C), soufre (S) et phosphore (P). Comment peut-on distinguer les électrons de cœur des électrons de valence ? Représenter à l'aide de cases quantiques l'occupation des orbitales de valence.
- 1.5- Écrire les structures électroniques de Fe(26); Fe²⁺ ; Fe³⁺ ; Ca(20) et Ca²⁺. Préciser les cases quantiques pour les électrons de valence.
- 1.6- En vous aidant du tableau périodique, donner la configuration électronique fondamentale de As, Ni et de Re. Indiquer leurs électrons de valence. Représenter, à l'aide de cases quantiques, la répartition des électrons dans la couche de valence.

2- Calcul des énergies d'ionisation du lithium.

On appelle énergie de n^{ième} ionisation I_n d'un atome X, l'énergie d'ionisation de l'espèce X⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ dans son état fondamental. L'énergie totale du lithium (Z=3) dans son état fondamental est de -204 eV.

- 2.1- On donne pour le lithium, $I_1 = 5.4$ eV. Porter sur un diagramme les niveaux d'énergie de Li et Li⁺ dans leur état fondamental.
- 2.2- De quel atome neutre Li²⁺ est-il isoélectronique ? Calculer en eV, l'énergie de l'ion Li²⁺ dans son état fondamental. En déduire I_3 .
- 2.3- Calculer la valeur I_2 en eV. Comparer les valeurs relatives de I_1 , I_2 , I_3 . Proposer une explication de cette observation.

3- Évolution des propriétés atomiques dans une période

- 3.1- Comment évoluent les rayons atomiques le long d'une période du tableau périodique ? Comment le comprend-on ?
- 3.2- Comment évoluent les énergies d'ionisation le long d'une période du tableau périodique ? Comment le comprend-on ?
- 3.3- Définir ce qu'est l'électronégativité d'un atome. Comment évolue cette grandeur lorsque l'on parcourt une période ou lorsque l'on descend le tableau périodique ?
- 3.4- Pour un même atome, comment évolue le rayon lorsque l'atome gagne un électron ? perd un électron ?

4- Les atomes d'azote (N), de baryum (Ba) et de chlore (Cl)

- 4.1- Donner la configuration électronique fondamentale des atomes N, Ba et Cl. Pour les électrons de valence, représenter à l'aide de cases quantiques.
- 4.2- Ces atomes sont-ils des métaux ou des non métaux ? De façon plus générale, où trouve-t-on dans le tableau périodique les métaux et non métaux ?
- 4.3- Quel est le degré d'oxydation minimal que peut atteindre chacun de ces atomes ?
- 4.4- Quel est le degré d'oxydation maximal que peut atteindre chacun de ces atomes ?
- 4.5- Déterminer le degré d'oxydation de l'azote dans NH₃, HNO₃, NF₃, NH₄⁺.
- 4.6- Déterminer le degré d'oxydation du chlore dans Cl₂, ClO₄⁻, HClO₃, Cl⁻.
- 4.7- Déterminer le degré d'oxydation du baryum dans Ba, BaO.

5- Couples d'oxydo-réduction

5.1- Considérons les couples suivants : Cu/Cu^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Zn/Zn^{2+} , Na/Na^+ , Cl_2/Cl^-

Nous allons considérer différents couples rédox dans lesquels nous n'avons pas nécessairement placé en premier l'oxydant. Pour chacun de ces couples,

- Déterminer les degrés d'oxydation de chacun des atomes présents
- Identifier l'oxydant et le réducteur de ce couple.
- Déterminer le nombre n d'électrons échangé entre l'oxydant et le réducteur
- Écrire la demi-équation rédox

5.2- Écrire les équations d'oxydo-réduction correspondant aux réactions suivantes :

a- Cu^{2+} réagit sur Zn.

b- Cu^{2+} réagit sur Na.

c- Cl_2 réagit sur Zn.

d- Cl_2 réagit sur Na.

Pour vous entraîner, des questions de cours posées dans lors de l'examen de janvier 2017.

1- Electronégativité

Que mesure l'électronégativité d'un élément ?

Donner une utilisation de cette grandeur en chimie :

Comment évolue-t-elle dans le tableau périodique lorsque l'on parcourt une ligne ou une colonne du tableau périodique ?

2- L'énergie d'un atome est quantifiée. Que cela signifie-t-il ? Illustrer sur un exemple.

3- Les alcalins

- Donner les symboles chimiques des alcalins :
- Donner la nature et le nombre d'électrons de valence des alcalins :
- Donner les propriétés physiques de ces éléments à température et pression ambiantes : Sont-ils solides ou liquides ou gazeux ? sont-ils conducteurs ou isolants électriques ?
- Degré(s) d'oxydation possible(s) pour ces atomes :
- Pour chacun des (du) degré(s) d'oxydation possible(s), donner un exemple de composé dans lesquels l'alcalin adopte ce degré d'oxydation.

Pour vous entraîner, des exercices posés dans les examens des années passées.

Exercice d'application n°1 : Le béryllium (Z=4) (extrait examen avril 2017)

Nous allons considérer les énergies d'ionisation successives du béryllium. On note EI1, l'énergie nécessaire pour passer de Be à Be⁺, EI2 l'énergie nécessaire pour passer de Be⁺ à Be²⁺, EI3 l'énergie nécessaire pour passer de Be²⁺ à Be³⁺ et EI4 l'énergie nécessaire pour passer de Be³⁺ à Be⁴⁺.

1- Énergie d'ionisation.

- Sachant que EI1, EI2 et EI3 de l'élément Be valent dans le désordre 18,27 eV, 9,3 eV et 154,2 eV. Déterminer EI1, EI2 et EI3.
- Pourquoi l'une des valeurs (154,2 eV) est-elle très différente des deux autres ?

2- Calculer EI4 en eV. La comparer à EI1, EI2 et EI3. Est-ce prévisible ?

- Calculer EI4 en eV
- Comparer cette valeur à EI1, EI2 et EI3. Est-ce cohérent ?

Exercice d'application n°2 : Le sodium (extrait examen janvier 2019)

- 1- Donner la configuration électronique fondamentale du sodium en identifiant les électrons de cœur et les électrons de valence.
- 2- Représenter, en adoptant une échelle qualitativement correcte, les orbitales atomiques occupées de l'atome de sodium. Justifier leur dimension respective.
- 3- Donner la configuration électronique fondamentale de Na⁺. Comparer la taille de Na et Na⁺. Justifier votre réponse.
- 4- À quelle famille appartient le sodium. Donner le symbole des autres éléments appartenant à cette famille.
- 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.

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.

- 6- 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 ?
- 7- 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 ?
- 8- 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.
- 9- 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 ?

Exercice de synthèse n°3 : Synthèse de Li₂O (extrait examen juin 2019)

- 1- Calculer les degrés d'oxydation des atomes dans Li⁺, Li, O₂ et O²⁻.
- 2- Écrire les deux demi-équations rédox associées aux couples Li⁺/Li et O₂/O²⁻.
- 3- Écrire la réaction de Li sur O₂. Quel composé joue le rôle d'oxydant ? de réducteur ?

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 ?

5- Li_2O et Li_2O_2

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

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.

Exercice d'application n°4 : Exception à la règle de Klechkowski

1- En appliquant la règle de Klechkowski, donner la configuration électronique des éléments Cu et Cr.

2- Ces deux atomes, Cu et Cr, constituent deux exceptions à l'application de la règle de Klechkowski. Nous admettrons que cela s'explique par le fait que le remplissage d'une sous-couche à 100% ou à 50% donne à la configuration une stabilité supplémentaire. Par conséquent, quelle est la configuration électronique fondamentale de ces deux éléments ?

NB : De telles exceptions ne doivent pas être connues. Vous devez uniquement les justifier lorsque l'on vous en donne la raison.

III-Interactions au sein d'un composé chimique, entités dans un composé, dissolution d'un sel dans l'eau

Connaissances à acquérir :

- **Différentes types d'interaction : définition et caractéristique**
 - Liaisons fortes : covalente, ionique, ion-covalente, métallique
 - Liaisons faibles : liaison hydrogène, liaison Van der Waals
- **Lien entre nature de la liaison et température de changement d'état**
- **Lien entre nature de la liaison et la solubilité d'un composé dans l'eau**
- **Décrypter une formule chimique en prédisant les éventuelles entités chimiques présentes en son sein.**
- **Dissolution d'un sel dans l'eau** : définition d'un sel, de la solubilité d'un sel dans un solvant, unités utilisées de la solubilité, des facteurs influençant la solubilité d'un sel
- **Connaissance de la formule chimique et du nom d'anions et de cations courants** : cation ammonium (NH_4^+), anions halogénures (anions fluorure (F^-), chlorure (Cl^-), bromure (Br^-) et iodure (I^-)), anion sulfate (SO_4^{2-}), anion nitrate (NO_3^-), anion phosphate (PO_4^{3-})

Savoir-faire à acquérir :

Pour un composé chimique :

- Identifier les entités présentes, nature des interactions entre ces entités
- Prédire l'ordre de grandeur de sa température de fusion : faible (inférieure à 0 °C), intermédiaire (0 °C-100 °C), élevée (supérieure à 100 °C)
- S'il s'agit d'un sel,
 - Prédire les anions en présence en solution ainsi que leurs concentrations.
 - Prédire s'il s'agit d'une solution saturée

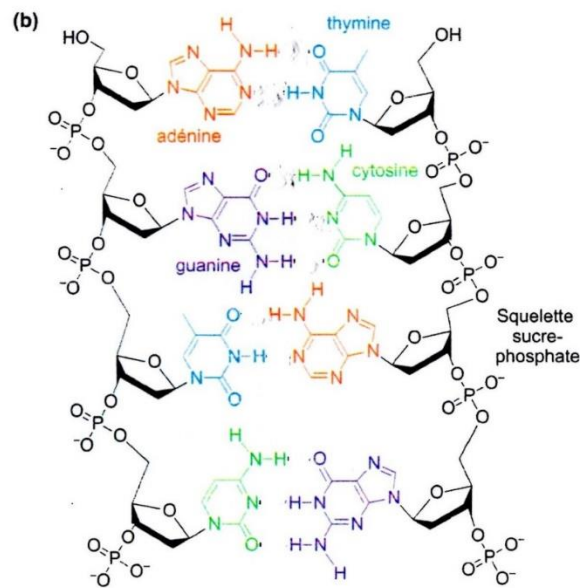
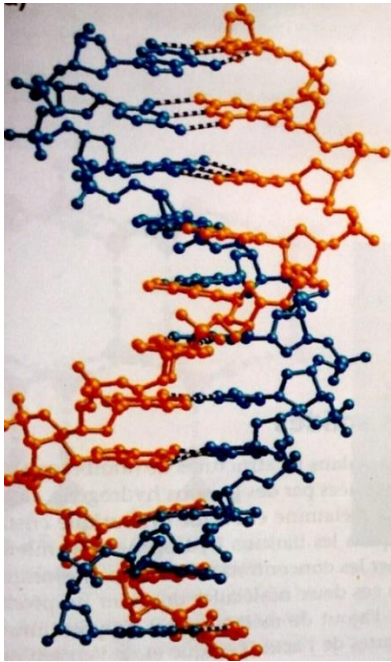
1- Interactions à l'origine de la cohésion dans différents composés moléculaires

1.1- Parmi les di-halogènes F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2 , à température et pression ambiantes, deux di-halogènes sont gazeux, un liquide et un solide. Identifier ceux qui se trouvent à l'état gazeux, celui à l'état liquide et celui à l'état solide.

1.2- Les températures d'ébullition du méthane (CH_4), du silane (SiH_4) et du germane (GeH_4) valent dans le désordre $-112\text{ }^\circ\text{C}$, $-88\text{ }^\circ\text{C}$ et $-164\text{ }^\circ\text{C}$. Attribuer à chaque composé sa température d'ébullition. Justifier

1.3- Comment comprendre que la température d'ébullition de H_2O à pression ambiante est de $100\text{ }^\circ\text{C}$ alors que celle de H_2S est beaucoup plus faible ($-60\text{ }^\circ\text{C}$).

1.4- La figure de gauche ci-dessous représente la double hélice de l'ADN. La figure de droite en représente une partie. Quelles sont les interactions responsables de la structure en double hélice de l'ADN ?



2- Formule chimique et entités présentes

2.1- Identifier les entités présentes dans les substances suivantes après avoir calculé les DO des différents atomes.

OF_2 ; CaF_2 ; Na_2O ; CrO_3 ; MnO ; K_3ClO ; $KClO_3$, $KMnO_4$, $NaKSO_4$. Parmi ces composés, quels sont ceux que l'on peut qualifier de sel?

2.2- Pourquoi écrit-on Na_2O_2 et non pas NaO ?

2.3- Dans une copie d'examen, il est écrit que l'on a affaire au composé Zn_4S_4 ? Est-ce correct ou doit-on écrire ZnS ?

3- Dissolution de sels

3.1- Lorsque l'on dissout du sel ($NaCl$) dans l'eau, quelles sont les interactions existant dans le solide initial et dans la solution aqueuse de $NaCl$?

3.2- Na_2SO_4

a- Quelles sont les entités présentes dans Na_2SO_4 ? Calculer la masse molaire de Na_2SO_4 .

b- Lorsque l'on dissout 2.0 g de ce composé dans 200 mL, calculer la concentration des différentes entités présentes.

c- La solubilité de Na_2SO_4 à $0\text{ }^\circ\text{C}$ est égale à $47,6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution de la question précédente est-elle saturée ?

d-Combien de mole de Na_2SO_4 faut-il introduire dans 200mL pour obtenir une solution saturée ?

3.3- Les composés ioniques de formule CaO et CaSO_4 sont connus.

a- Quelles sont les entités présentes dans ces deux composés ?

b- La solubilité de CaO et de CaSO_4 valent respectivement $1,65\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $2,1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer pour ces deux composés la solubilité exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

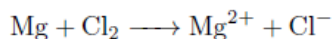
c-Est-ce que le composé ayant la solubilité exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ la plus élevée est nécessairement celui qui a la solubilité la plus élevée exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Pour vous entraîner, le second QCM posé en 2018

Question 1 Quelles sont les propriétés des alcalinoterreux : métaux ou non métaux ? Quels degrés d'oxydation formels peuvent-ils atteindre ? Sont-ils des oxydants ou des réducteurs ?

- A** Les alcalinoterreux sont des métaux, n'existant que dans les degrés d'oxydation égaux à 0 et 2, et sont des oxydants. Le calcium (Ca) en est un exemple.
- B** Les alcalinoterreux sont des métaux, n'existant que dans le degré d'oxydation égal à 2 et sont des réducteurs. Le calcium (Ca) en est un exemple.
- C** Les alcalinoterreux sont des métaux, n'existant que dans les degrés d'oxydation égaux à 0 et 2 et sont des réducteurs. Le lithium (Li) en est un exemple.
- D** Les alcalinoterreux sont des métaux, n'existant que dans les degrés d'oxydation égaux à 0 et 2 et sont des réducteurs. Le calcium (Ca) en est un exemple.
- E** Les alcalinoterreux sont des non métaux, n'existant que dans les degrés d'oxydation égaux à 0 et 2 et sont des réducteurs. Le lithium (Li) en est un exemple.
- F** Les alcalinoterreux sont des métaux, n'existant que dans les degrés d'oxydation égaux à 0 et 1 et sont des réducteurs. Le lithium (Li) en est un exemple.
- G** Les alcalinoterreux sont de métaux, n'existant que dans le degré d'oxydation égal à 2 et sont des oxydants. Le magnésium (Mg) en est un exemple.
- H** Les alcalinoterreux sont des non métaux, n'existant que dans les degrés d'oxydation égaux à 0 et 2 et sont des réducteurs. Le calcium (Ca) en est un exemple.

Question 2 Considérons la réaction non équilibrée :



Commencer par équilibrer cette réaction. Puis, choisir l'affirmation juste :

- A Mg joue le rôle de l'oxydant, Cl₂ celui du réducteur. 1 électron est échangé entre Mg et Cl₂.
- B Mg joue le rôle de réducteur, Cl₂ celui de l'oxydant. 2 électrons sont échangés entre Mg et Cl₂.
- C Mg joue le rôle de réducteur, Cl₂ celui de l'oxydant. 1 électron est échangé entre Mg et Cl₂.
- D Mg joue le rôle de réducteur, Cl₂ celui de l'oxydant. Aucun électron n'est échangé.
- E Mg joue le rôle de l'oxydant, Cl₂ celui du réducteur. 2 électrons sont échangés entre Mg et Cl₂.
- F Ce n'est pas une réaction d'oxydo-réduction.

Question 3 Dans sa configuration électronique fondamentale, combien d'électron(s) célibataire(s) (non apparié(s)) possède le tellure (Te, Z=52) ?

- A 0
- B 6
- C 1
- D 3
- E 4
- F 5
- G 2

Question 4 Dans quel composé parmi les suivants, le soufre est-il à son degré d'oxydation maximal ?

- A S₄
- B SO₄²⁻
- C H₂S
- D SO₂
- E SO

Question 5 Dans quel intervalle peut varier le degré d'oxydation de l'atome de soufre (S, Z=16) ?

- A [-6,0]
- B [-3,6]
- C [-3,4]
- D [2,6]
- E [-6,2]
- F [-4,3]
- G [-6,6]
- H [0,6]
- I [-2,4]
- J [-2,6]

Question 6 Quelle est la nature des interactions les plus fortes responsables de la cohésion des composés suivants à l'état solide : NaF, NH₃ et Br₂ ?

- A NaF : ionique ; NH₃ : liaison hydrogène ; Br₂ : interaction de van der Waals.
- B NaF : ionique ; NH₃ : liaison covalente ; Br₂ : interaction de van der Waals.
- C NaF : ionique ; NH₃ : interaction de van der Waals ; Br₂ : liaison métallique.
- D NaF : interaction de van der Waals ; NH₃ : liaison hydrogène ; Br₂ : interaction de van der Waals.
- E NaF : liaison métallique ; NH₃ : interaction de van der Waals ; Br₂ : liaison ionique.

Question 7 Comment évolue l'électronégativité lorsque l'on parcourt la seconde ligne du tableau du lithium (Li) au fluor (F) ? D'autre part, les métaux ont-ils une forte électronégativité (supérieure à 2,5) ou faible électronégativité (inférieure à 1,5) ? Choisir la bonne affirmation.

- A L'électronégativité augmente lorsque l'on parcourt la seconde ligne du tableau périodique de Li à F. D'autre part, les métaux ont une faible électronégativité.
- B L'électronégativité augmente lorsque l'on parcourt la seconde ligne du tableau périodique de Li à F. D'autre part, les métaux ont une forte électronégativité.
- C L'électronégativité diminue lorsque l'on parcourt la seconde ligne du tableau périodique de Li à F. D'autre part, les métaux ont une forte électronégativité.
- D L'électronégativité diminue lorsque l'on parcourt la seconde ligne du tableau périodique de Li à F. D'autre part, les métaux ont une faible électronégativité.

Question 8 Comparons les molécules NH_3 et PH_3 . Quelle est celle qui possède les liaisons les plus polaires ? Quelle est celle qui a la température de fusion la plus élevée ?

- A PH_3 possède des liaisons plus polaires que NH_3 . La température de fusion de NH_3 est plus élevée que celle de PH_3 .
- B NH_3 possède des liaisons plus polaires que PH_3 . La température de fusion de NH_3 est plus élevée que celle de PH_3 .
- C PH_3 possède des liaisons plus polaires que NH_3 . La température de fusion de PH_3 est plus élevée que celle de NH_3 .
- D NH_3 possède des liaisons plus polaires que PH_3 . La température de fusion de PH_3 est plus élevée que celle de NH_3 .

Question 9 Comparons les rayons des atomes de chlore (Cl , $Z=17$), du magnésium (Mg , $Z=12$) et du césium (Cs , $Z=55$). Choisir la réponse juste :

- A $R(\text{Cs}) < R(\text{Cl}) < R(\text{Mg})$ C $R(\text{Cs}) > R(\text{Mg}) > R(\text{Cl})$ E $R(\text{Cs}) > R(\text{Cl}) > R(\text{Mg})$
- B $R(\text{Cl}) > R(\text{Cs}) > R(\text{Mg})$ D $R(\text{Cl}) < R(\text{Cs}) < R(\text{Mg})$ F $R(\text{Cs}) < R(\text{Mg}) < R(\text{Cl})$

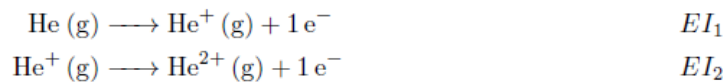
Question 10 Quel est le degré d'oxydation de l'élément phosphore (P , $Z=15$) dans l'anion phosphate (PO_4^{3-}) ?

- A 6 B -2 C -3 D -5 E 0 F 3 G 1 H 5

Question 11 Le cobalt (Co , $Z=27$) est-il un métal ? Combien d'électrons de type 3d possède-t-il à l'état fondamental ?

- A Le Cobalt (Co) est un métal possédant 6 électrons de valence de type 3d.
- B Le Cobalt (Co) est un métal possédant 9 électrons de valence de type 3d.
- C Le Cobalt (Co) est un non métal possédant 5 électrons de valence de type 3d.
- D Le Cobalt (Co) est un métal possédant 7 électrons de valence de type 3d.
- E Le Cobalt (Co) est un non métal possédant 9 électrons de valence de type 3d.
- F Le Cobalt (Co) est un non métal possédant 4 électrons de valence de type 3d.
- G Le Cobalt (Co) est un métal ne possédant pas d'électron de valence de type 3d.
- H Le Cobalt (Co) est un non métal possédant 7 électrons de valence de type 3d.

Question 12 Considérons l'hélium. On notera E_{tot} l'énergie totale électronique de l'atome d'hélium égale à -79 eV. On notera EI_1 et EI_2 les énergies de première et seconde ionisation correspondant respectivement aux réactions :



Choisir la bonne réponse :

- A $E_{tot} = -(EI_1 + EI_2)$ et $EI_1 < EI_2$ E $E_{tot} = EI_1 + EI_2$ et $EI_1 < EI_2$
- B $E_{tot} = EI_1 - EI_2$ et $EI_1 > EI_2$ F $E_{tot} = -\frac{1}{2}(EI_1 + EI_2)$ et $EI_1 > EI_2$
- C $E_{tot} = -EI_1 + EI_2$ et $EI_1 > EI_2$ G $E_{tot} = EI_1 + EI_2$ et $EI_1 > EI_2$
- D $E_{tot} = \frac{1}{2}(EI_1 + EI_2)$ et $EI_1 < EI_2$ H $E_{tot} = -(EI_1 + EI_2)$ et $EI_1 > EI_2$

Question 13 Considérons la réaction totale suivante non équilibrée ayant lieu en solution aqueuse :



Commencez par équilibrer cette équation. On place 0,15 mole de $(\text{I}_2)_{\text{aq}}$ en présence de 0,2 mole de $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ dans 1 litre d'eau. Quelle concentration de I^- obtient-on une fois que la réaction a eu lieu ? L'iode change-t-il de degré d'oxydation dans cette réaction ?

- A $[\text{I}^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'iode ne change pas de degré d'oxydation dans cette réaction.
- B $[\text{I}^-] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'iode change de degré d'oxydation dans cette réaction.
- C $[\text{I}^-] = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'iode change de degré d'oxydation dans cette réaction.
- D $[\text{I}^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'iode change de degré d'oxydation dans cette réaction.
- E $[\text{I}^-] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'iode ne change pas de degré d'oxydation dans cette réaction.
- F $[\text{I}^-] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'iode change de degré d'oxydation dans cette réaction.
- G $[\text{I}^-] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'iode ne change pas de degré d'oxydation dans cette réaction.
- H $[\text{I}^-] = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'iode ne change pas de degré d'oxydation dans cette réaction.

Question 14 Combien N^+ a-t-il d'électrons de valence ? A-t-il autant d'électrons de valence que le silicium (Si) ? le phosphore (P) ? ou le soufre (S) ?

- A N^+ a 4 électrons de valence comme Si.
- B N^+ a 2 électrons de valence comme S.
- C N^+ a 4 électrons de valence comme P.
- D N^+ a 5 électrons de valence comme Si.
- E N^+ a 5 électrons de valence comme P.
- F N^+ a 5 électrons de valence comme S.
- G N^+ a 3 électrons de valence comme Si.
- H N^+ a 3 électrons de valence comme P.

Question 15 Comparons les rayons de l'atome Cl noté $R(\text{Cl})$, du cation Cl^+ noté $R(\text{Cl}^+)$ et de l'anion Cl^- noté $R(\text{Cl}^-)$. Choisir la réponse juste :

- A $R(\text{Cl}) > R(\text{Cl}^-) > R(\text{Cl}^+)$
- B $R(\text{Cl}) < R(\text{Cl}^-) < R(\text{Cl}^+)$
- C $R(\text{Cl}^-) > R(\text{Cl}) > R(\text{Cl}^+)$
- D $R(\text{Cl}^-) = R(\text{Cl}) = R(\text{Cl}^+)$
- E $R(\text{Cl}^-) < R(\text{Cl}^+) < R(\text{Cl})$
- F $R(\text{Cl}^-) < R(\text{Cl}) < R(\text{Cl}^+)$
- G $R(\text{Cl}^-) > R(\text{Cl}^+) > R(\text{Cl})$

Question 16 Quel est le système à l'état fondamental pouvant absorber un photon d'énergie 12,09 eV ?

- A H^+
- B He^{2+}
- C He^+
- D Be^{3+}
- E H
- F Li^{2+}

Pour vous entraîner, des exercices posés dans les examens des années passées.

1- Questions de cours (extrait examen juin 2018)

- a. Définir ce qu'est une molécule polaire. Donner un exemple.
- b. Qu'est-ce qu'une interaction covalente ? Donner un exemple.
- c. Qu'est-ce qu'un composé ionique ? Donner un exemple.
- d. Qu'est-ce qu'une liaison hydrogène ? Donner un exemple.
- e. Dans quel cas a-t-on une interaction de Van der Waals? Donner un exemple.

Exercice d'application n°1 : Solubilité de NaCl (extrait examen janvier 2019)

- 1- Quelles sont les entités présentes dans NaCl solide ? Quelle est la nature des interactions entre ces entités au sein du solide ?
- 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- 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 ?
- 4- Nous allons maintenant nous intéresser à la solubilité de NaCl dans le benzène, C₆H₆, molécule cyclique. NaCl sera-t-il plus ou moins soluble dans le benzène que dans l'eau ? Pourquoi ?

Exercice d'application n°2 : Solubilité de K₂Cr₂O₇

Le dichromate de potassium K₂Cr₂O₇ est un composé très utilisé dans le tannage du cuir, en tant qu'inhibiteur de corrosion, dans les encres et pigments en imprimerie, dans les batteries électriques...

- a- Quelles sont les entités présentes dans K₂Cr₂O₇ ?
- b- Sa solubilité dans l'eau à 25 °C est de 45 g·L⁻¹. Si l'on place 0,02 mole de K₂Cr₂O₇ dans 1 litre d'eau, la solution est-elle saturée ? Observe-t-on du précipité dans le bécher ?

IV-Systématique de Lewis et géométrie des molécules par VSEPR

Connaissances à acquérir :

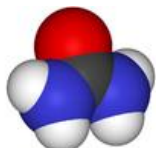
- Règle de l'octet et du duet
- Méthode permettant de déterminer la structure de Lewis d'une entité moléculaire, les éventuelles charges portées par les atomes, structures de Lewis limites (également appelées structures mésomères), structures moyenne (charges moyennes portées par les atomes, indice de liaison moyen)
- Lien entre indice de liaison d'une liaison A-B et distance d'équilibre $d_{eq}(AB)$.
- Méthode de Gillespie (également nommée VSEPR) pour déterminer la géométrie d'une entité moléculaire impliquant des non-métaux.
- Application à l'estimation de la force d'un acide sachant que les deux principaux facteurs influençant la force d'un acide sont la polarité de la liaison XH et la stabilité de la base conjuguée.

Savoir-faire à acquérir :

Pour un composé chimique :

- Déterminer sa structure de Lewis en représentant tous les doublets électroniques. Lorsque le système est décrit par plusieurs structures de Lewis limites (également appelées structures mésomères), les déterminer ainsi que la structure moyenne (également appelée structure hybride de résonance). Déterminer les charges formelles ainsi que les charges moyennes sur les structures de Lewis moyennes. Déterminer les indices de liaison moyens.
- Établir un lien entre distance d'équilibre et indice de liaison moyen.
- Déterminer sa géométrie à l'aide de la méthode VSEPR
- Prédire la polarité de la molécule et la polarité des différentes liaisons.
- Prédire la force relative d'acides de structure chimique comparable

1-L'urée de formule $NH_2-CO-NH_2$ est le premier composé organique de synthèse de l'histoire, préparé en 1828 par Friedrich Wöhler. Donner la représentation de Lewis de ce composé. Cette molécule possède-t-elle des liaisons polaires ?



2- L'alanine : exemple d'acide α -aminé

Dans les acides α -aminés (constituants élémentaires des protéines), un atome de carbone porte simultanément une fonction amine ($-NH_2$) et une fonction acide carboxylique ($-CO_2H$). Proposer la représentation de Lewis de l'alanine, de formule brute $C_3H_7NO_2$.

3-Structure de l'acroléine

L'acroléine (C_3H_4O dont l'arrangement des atomes est $CHO-CH-CH_2$) est un précurseur pour la synthèse de certains plastiques. Donner la structure de Lewis de cette molécule ainsi que les valeurs des différents angles prédits par VSEPR. Cette molécule sera-t-elle polaire ? Devrait-elle être soluble dans l'eau ? Aller rechercher une donnée expérimentation confirmant ou pas votre prédiction.

4-Acétate de sodium NaCH_3CO_2

- 1- Identifier les entités présentes dans NaCH_3CO_2 . Donner la structure de Lewis de l'entité moléculaire présente.
- 2- Les distances d'équilibre C-O sont-elles identiques ? Est-ce le cas dans l'acide éthanoïque de formule $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$?
- 3- La solubilité de NaCH_3CO_2 vaut $362 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 0°C . Une solution de concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est-elle saturée ? Sera-t-elle acide, basique ou neutre ?
- 4- Choisir parmi ces trois valeurs la température de fusion de NaCH_3CO_2 : -72°C , 27°C , 324°C

5- Étude de différents systèmes chimiques : OF_2 , SO_3 , CaSO_4 , MgF_2 ; CO ; SF_3N ; Mg_3NF_3 ; PF_3O , SF_4 et IF_5

Pour chacun de ces systèmes,

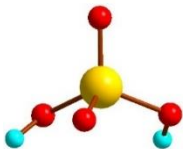
- ✓ Identifier les différentes entités présentes dans ces différents systèmes lorsqu'il y en a plusieurs.
- ✓ Pour chacune des entités moléculaires, donner leur structure de Lewis et proposer leur géométrie.
- ✓ Pour les molécules, indiquer si elles possèdent des liaisons polaires et si elles sont polaires.
- ✓ Parmi ces composés, lesquels sont des sels ?

6- Différents composés à base d'azote et de phosphore (extrait examen juni 2016)

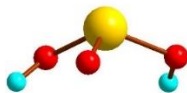
- 6.1- Donner la structure électronique fondamentale de l'azote et du phosphore. On représentera les électrons de valence à l'aide de cases quantiques.
- 6.2- Qu'est-ce que la règle de l'octet ? L'azote doit-il la vérifier ? Le phosphore doit-il la vérifier ?
- 6.3- Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'azote lorsqu'il ne porte pas de charge formelle ? Pour quelle(s) valeur(s) de n, la molécule NF_n peut-elle exister. Donner la géométrie pour chaque valeur de n possible.
- 6.4- Mêmes questions pour l'atome de phosphore.
- 6.5- Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'azote lorsqu'il porte une charge formelle positive (N^+). Pour quelle(s) valeur(s) de n, la molécule $(\text{NF}_n)^+$ peut-elle exister. Donner la géométrie pour chaque valeur de n possible. Mêmes questions pour le phosphore.
- 6.6- Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'azote lorsqu'il porte une charge formelle négative (N^-). Pour quelle(s) valeur(s) de n, la molécule $(\text{NF}_n)^-$ peut-elle exister. Donner la géométrie pour chaque valeur de n possible. Mêmes questions pour le phosphore.

Remarque : cet exercice traite de l'azote et du phosphore. Cependant, vous devez être capable de répondre à des questions semblables pour tout atome des trois premières lignes du tableau périodique : nombre de liaisons possible pour l'atome lorsqu'il porte ou pas de charge formelle, proposition de composés illustrant ce nombre de liaison possible lorsque cet atome est lié par exemple avec du fluor.

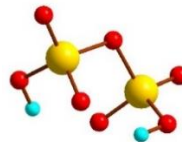
7-Considérons les molécules suivantes :



H_2SO_4



H_2SO_3



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

- 7.1-Déterminer le degré d'oxydation du soufre dans ces composés.
- 7.2-Donner les représentations, selon la systématique de Lewis, de ces entités moléculaires.
- 7.3-Que peut-on dire des longueurs des liaisons soufre oxygène dans ces molécules ?

7.4-Sachant que les propriétés acides d'une molécule dans l'eau supposent l'existence d'une liaison polarisée A-H (A plus électronégatif que H), ces composés ont-ils des propriétés acides, di-acides ou tri-acides ?

8- L'ozone : Des mesures physiques montrent que dans la molécule d'ozone de formule O_3 , les deux liaisons O-O sont de même longueur égale à 127,8 pm, longueur supérieure à celle de la liaison O-O dans le dioxygène (120,7 pm). La systématique de Lewis permet-elle de prévoir ce fait expérimental ? (On rappelle que la forme la plus stable de l'oxygène dans l'atmosphère est le dioxygène.)

Pour vous entraîner, des exercices de synthèse posés dans les examens des années passées couvrant tout le programme déjà traité. Comme vous le verrez ces exercices mobilisent toutes les connaissances et savoir-faire acquis depuis le début du semestre.

1-Exercice d'application n°1 : HOCN et HNCO

Donner une représentation de Lewis de l'acide cyanique (HOCN) et l'acide isocyanique (HNCO). La perte d'un proton de l'acide cyanique conduit au même anion que celui résultant de la perte d'un proton dans l'acide isocyanique. Expliquer ?

Exercice de synthèse n°1 : Composé à base d'azote, d'iode et de baryum (*extrait examen juin 2018*)

1- Atome d'azote

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

2- Atome d'iode

- 2.1- Combien d'électrons de valence possède l'atome d'iode ?
- 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- Comparaison de l'azote et de l'iode

- 3.1- I_2 et N_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 diazote et le di-iode solides ? Attribuer ces températures de fusion à N_2 et I_2 .
- 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- 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 ?

Exercice de synthèse n°2 : (extrait examen juin 2018)

On considère la réaction suivante : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

- 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.
- 2- Quelle est la nature de l'interaction responsable de la cohésion des solides $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et $\text{CaO}(\text{s})$?
- 3- Quel est l'ordre de grandeur des températures de fusion de ces solides ? Sont-elles inférieures à 0°C , comprise entre 0°C et 100°C ou supérieures à 100°C ? Pourquoi ?

Exercice de synthèse n°3 : Étude comparée des composés à base d'oxygène et de soufre (extrait examen janvier 2018)

1- Comparaison des propriétés atomiques des atomes d'oxygène et de soufre.

- 1.1- Représenter les orbitales décrivant les électrons de valence de l'oxygène et du soufre en adoptant une échelle équivalente afin d'indiquer la taille relative des orbitales de valence du soufre par rapport à celles de l'oxygène. Justifier la différence de taille.
- 1.2- Expérimentalement, les énergies de première ionisation des deux éléments (O et S) valent 13,6 eV et 10,3 eV. Quel est l'atome (entre O et S) ayant la plus forte énergie d'ionisation ? Justifier.

2- Considérons les composés solides ioniques Ca_xO et Li_yO (x et y devant être déterminées à la question 2.2).

- 2.1- Qu'est-ce qu'un composé solide ionique ? Sa température de fusion est-elle élevée (supérieure à 100°C), intermédiaire (comprise entre -100°C et $+100^\circ \text{C}$) ou faible (inférieure à -100°C). Donner un exemple de composé ionique.
- 2.2- Déterminer x et y. Justifier votre réponse.

3- CaO_2 et CaO existent. Quelles sont les entités qui les constituent ?

4- Nombre de liaisons chimiques établies par les atomes d'oxygène et de soufre.

- 4.1- Combien de liaison(s) chimique(s) peut établir un atome d'oxygène ne portant pas de charge formelle ? Illustrer votre réponse en considérant la molécule obtenue en liant l'oxygène à un ou plusieurs atomes de fluor. Indiquer la géométrie, la polarité de la molécule obtenue ainsi que le degré d'oxydation de l'oxygène.

NB : Si l'atome d'oxygène peut établir différents nombres de liaison, on donnera un exemple de molécule dans laquelle l'oxygène est lié à des atomes de fluor pour chacun de ces nombres de liaison. On indiquera pour chacun des systèmes fluorés la géométrie et la polarité de la molécule d'une part ainsi que le degré d'oxydation porté par l'atome d'oxygène d'autre part.

- 4.2- Combien de liaison(s) chimique(s) peut établir un atome de soufre ne portant pas de charge formelle ? Illustrer votre réponse en considérant la molécule obtenue en liant le soufre à des atomes de fluor. Indiquer la géométrie, la polarité de la molécule obtenue ainsi que le degré d'oxydation du soufre.

NB : Si l'atome de soufre peut établir différents nombres de liaison, on donnera un exemple de molécule dans laquelle le soufre est lié à des atomes de fluor pour chacun de ces nombres de liaison. On indiquera pour chacun des systèmes fluorés la géométrie et la polarité de la molécule d'une part ainsi que le degré d'oxydation porté par l'atome de soufre d'autre part.

5- Composés oxygénés du soufre : Donner la structure de Lewis de SO, SO₂, SO₃ ainsi que la géométrie des deux derniers. Indiquer le degré d'oxydation du soufre dans ces trois systèmes. L'atome de soufre est l'atome central dans ces systèmes.

6- Étude comparée de O₂ et O₃ (ozone)

6.1- Donner la structure de Lewis de O₂ et O₃ (ozone).

6.2- La molécule O₃ est-elle coudée ou linéaire ? Est-elle polaire ?

6.3- Les longueurs de liaison dans O₂ et O₃ sont-elles les mêmes ? Si ce n'est pas le cas, quelles sont celles qui sont les plus longues ?

7- Nombre de liaisons d'un atome d'oxygène portant soit une charge formelle positive soit une charge formelle négative.

7.1- Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'oxygène portant une charge formelle positive +1 ? Donner un exemple lorsque l'atome d'oxygène est relié à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Donner sa géométrie et le degré d'oxydation de l'oxygène.

7.2- Combien de liaison(s) peut établir l'atome d'oxygène portant une charge formelle négative -1 ? Donner un exemple lorsque l'atome d'oxygène est relié à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Donner le degré d'oxydation de l'oxygène.

8- Étude comparée de H₂O et H₂S.

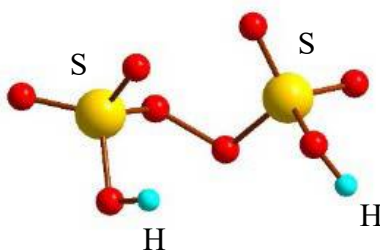
8.1- Comparer la polarité des molécules H₂O et H₂S. Justifier votre réponse.

8.2- Quelle est la nature des interactions assurant la cohésion du solide dans la glace (H₂O solide) et dans H₂S solide ? Comment appelle-t-on ces interactions ? À quoi sont-elles dues ?

8.3- Comparer alors les températures de fusion de H₂O et H₂S ? Puisque la température de fusion de l'eau est 0 °C sous une pression de 1 bar, celle de H₂S est-elle supérieure ou inférieure à 0 °C ?

9- Structure de Lewis, géométrie et propriétés acido-basiques de H₂S₂O₈.

La structure de H₂S₂O₈ est représentée ci-dessous en modèle éclaté.



Les atomes représentés en rouge sont des atomes d'oxygène, les atomes en jaune sont des atomes de soufre et ceux représentés en bleu sont des atomes d'hydrogène.

9.1- Donner la structure de Lewis de H₂S₂O₈.

9.2- Donner la géométrie locale autour des deux atomes de soufre ainsi qu'autour des quatre atomes d'oxygène non terminaux.

9.3- Sachant que les propriétés acides d'une molécule dans l'eau supposent l'existence d'une liaison polarisée AH avec A plus électronégatif que H, cette molécule possède-t-elle des propriétés d'un mono-acide, di-acide, tri-acide... ?

Exercice de synthèse n°4 : Composés azotés (extrait avril 2017)

- 1- Nombre de liaisons établies par l'azote selon qu'il porte ou pas de charge formelle.
 - Nombre de liaisons établies par l'azote lorsqu'il ne porte pas de charge formelle. Pourquoi ? Donner un exemple de système dans lequel l'atome d'azote ne porte pas de charge formelle
 - Nombre de liaisons établies par l'azote lorsqu'il porte une charge formelle positive +. Pourquoi ? Donner un exemple de système dans lequel l'atome d'azote porte une charge positive +.
 - Nombre de liaisons établies par l'azote lorsqu'il porte une charge formelle négative -. Pourquoi ? Donner un exemple de système dans lequel l'atome d'azote porte une charge négative.

- 2- Donner la structure de Lewis de l'ion nitrate NO_3^- dans lequel les atomes d'oxygène sont liés à l'atome d'azote. Si nécessaire, donner plusieurs structures limites ainsi que la structure moyenne. Donner la géométrie de l'ion nitrate prédite dans le cadre de la méthode VSEPR

- 3- Donner la structure de Lewis de NO_2^+ et de NO_2^- . Si nécessaire, donner plusieurs structures limites ainsi que la structure moyenne. Donner la géométrie de ces deux ions prédite dans le cadre de la méthode VSEPR

Exercice de synthèse n°5 : Les halogènes (F, Cl, Br, I) (Exercice constitué de trois exercices indépendants) (extrait examen janvier 2016)

1-Propriété atomique des halogènes et conséquences de ces dernières.

- 1.1- Comment évolue dans cette famille le rayon d'un atome lorsque l'on passe du fluor à l'iode. Justifier votre réponse
- 1.2- Comparer le rayon d'un halogène A avec celui de son anion A^- . Justifier votre réponse.
- 1.3- Définir ce qu'est l'électronégativité d'un atome.
- 1.4- Comment évolue l'électronégativité d'un atome lorsque l'on parcourt la famille des halogènes de haut en bas.
- 1.5- Donner la configuration électronique des quatre halogènes sous forme atomique dans l'état fondamental.

2- Composés inter-halogénés : ClF , ClF_3 , ClF_5 (atome de chlore, Cl, est l'atome central)

- 2.1- Proposer une structure de Lewis de ces trois molécules.
- 2.2- Utiliser la méthode VSEPR afin d'en représenter la géométrie en indiquant la valeur des angles.
- 2.3- Pourquoi la molécule ClF_2 est-elle très instable?
- 2.4- Pour quelle valeur de n, les cations ClF_n^+ sont stables? Donner leur structure de Lewis.
- 2.5- Pour quelle valeur de n, les anions ClF_n^- sont stables? Donner leur structure de Lewis.

3- Entités chimiques présentes dans NaIF_4 et Mg_3PF_3 .

3.1- NaIF_4

- 3.1.1- Calculer le degré d'oxydation des différents atomes.
- 3.1.2- Quelles entités chimiques sont présentes dans NaIF_4 ?
- 3.1.3- S'il y a une molécule ou un ion moléculaire, donner sa géométrie en suivant l'approche VSEPR.

3.2- Mg_3PF_3

- 3.2.1- Calculer le degré d'oxydation des différents atomes.
- 3.2.2- Quelles entités chimiques sont présentes dans Mg_3PF_3 ?
- 3.2.3- S'il y a une molécule ou un ion moléculaire, donner sa géométrie en suivant l'approche VSEPR.

Exercice de synthèse n°6 : Réactivité et composés à base de sodium et de chlore.

- 1- Le dichlore est un oxydant puissant (couple Cl_2/Cl^-) tandis que Na est un réducteur puissant. Écrire les deux demi-équations associées et l'équation bilan entre cet oxydant et ce réducteur. Quels sont les produits résultant de cette réaction ?
- 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.

Exercice de synthèse n°7 : Le chlore (extrait examen janvier 2019)

- 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 ?
- 2- À 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 le plus élevée.
- 3- À 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.
- 4- Dans quel intervalle peut varier le degré d'oxydation de l'atome de chlore ?
- 5- Considérons l'acide HClO_4 dans lequel les atomes d'oxygène sont liés à l'atome de chlore central tandis que l'atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène.
 - 5.1.- HClO_4 est un acide fort : que signifie qu'un composé soit un acide fort dans l'eau ? Écrire l'équation de HClO_4 avec l'eau.
 - 5.2.- Donner la structure de Lewis de HClO_4 . Les liaisons Cl-O sont-elles toutes identiques ? Sinon, lesquelles seront les plus courtes ?
 - 5.3.- HClO_4 : Calculer le degré d'oxydation du chlore dans ce composé.

Exercice de synthèse n°8 : Synthèse de Li_2O (extrait juin 2019)

- 1- Calculer les degrés d'oxydation des atomes dans Li^+ , Li, O_2 et O^{2-} .
- 2- Écrire les deux demi-équations rédox associées aux couples Li^+/Li et O_2/O^{2-} .
- 3- Écrire la réaction de Li sur O_2 . Quel composé joue le rôle d'oxydant ? de réducteur ?
- 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 ?
- 5- Calculer le degré d'oxydation des atomes dans Li_2O et Li_2O_2 .
- 6- Quelles sont les entités présentes dans Li_2O et Li_2O_2 ? S'il y a des entités moléculaires, donner leurs structures de Lewis.

Exercice de synthèse n°9 : Les éléments O et S (extrait juin 2019)

- 1- Donner la configuration électronique de S. Combien d'électrons célibataires possède-il ?
- 2- Comparer les rayons des atomes O et S.
- 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.

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.

5- **O₂ et O₃**

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

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.

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.

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.

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

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

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 K

7.1- Équilibrer cette équation.

7.2- Calculer le degré d'oxydation du soufre dans les réactifs Na₂SO₃ et S₈.

7.3- Quelles sont les entités présentes dans Na₂SO₃? 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 ?

7.4- La solubilité de Na₂SO₃ 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 Na₂SO₃ ?

Exercice de synthèse n°10 : Détermination des entités présentes (extrait de l'examen janvier 2017)

1- Na₂CO₃

1- Identifier les entités présentes dans Na₂CO₃.

2- Donner la (les) structure(s) de Lewis des entités moléculaires et la structure moyenne si nécessaire. Donner la géométrie des entités présentes.

3- A l'état solide, à quelle interaction est due la cohésion de ce composé ?

4- Choisir entre les trois valeurs suivantes pour la température de fusion de Na₂CO₃ : -150°C, 36°C ou 851°C. Justifier votre choix.

5- La température de fusion de CH₃CO₂Na est-elle supérieure ou inférieure à celle de Na₂CO₃ ? Pourquoi ?

2- NaBrO₃ et Na₃BrO

1- Identifier les entités présentes dans NaBrO₃ après avoir déterminé le degré d'oxydation des différents

éléments. S'il y a des entités moléculaires, donner leur géométrie.

2- Identifier les entités présentes dans Na_3BrO après avoir déterminé le degré d'oxydation des différents éléments. S'il y a des entités moléculaires, donner leur géométrie.

Exercice de synthèse n°11 :- Les éléments de la 3^{ème} ligne du tableau périodique (Na, ..., Ar) (examen janvier 2017)

- 1- Comment évolue le rayon d'un atome lorsque l'on passe du sodium à l'argon ? Justifier votre réponse.
- 2- Comparer le rayon d'un élément A de cette ligne et celui de son anion A^- . Justifier votre réponse.
- 3- **Comparaison entre le phosphore et l'azote** : Considérons les molécules AF_n dans lesquelles l'atome $\text{A} = \text{N}, \text{P}$. Déterminer la (ou les) valeur(s) de n possible(s) lorsque ces atomes ne portent pas de charge formelle. Donner la structure de Lewis de ces molécules de formule AF_n et la géométrie prédite par VSEPR. Indiquer si ces molécules sont polaires.

Atome A	Valeur(s) de n possibles	Structure de Lewis, Géométrie et moment dipolaire des molécules AF_n . On indiquera les angles entre les différences liaisons
N		
P		

V- Première étude de l'état solide

Connaissances à acquérir

- Définition de la matière à l'état solide d'un point de vue macroscopique et d'un point de vue particulière.
- Composé cristallin et composé amorphe
- Notion de rayon covalent, rayon ionique et de rayon de van der Waals.
- Connaître l'ordre de grandeur de la dimension d'un atome.
- Définitions des notions de corps pur, de corps simple et de corps composé.
- Stœchiométrie d'un composé. Structures cubique à faces centrées, cubique centrée, cubique simple.

Savoir-Faire à acquérir :

- Connaissant la position et la nature des différents atomes dans un composé : identifier s'il s'agit d'un composé cristallin ou d'un composé amorphe, s'il s'agit d'un corps simple ou un corps composé, s'il s'agit d'un mélange.
- Connaissant la maille d'un composé cristallin :
 - Déterminer de sa stœchiométrie,
 - À l'aide des données fournies, calculer le rayon d'un atome, la compacité et la masse volumique du composé
 - Déterminer le cas échéant le rayon covalent et le rayon de van der Waals d'un atome.

1- Les figures 1 à 4 ci-dessous donnent les positions des noyaux dans un certain nombre de substances supposées bi-dimensionnelles à l'état solide. Les noyaux de chaque élément sont représentés par un gris plus ou moins foncé.

- 1.1- Parmi ces substances, quelles sont celles qui correspondent à un corps simple ? un corps composé ?
 1.2- Parmi ces substances, quelles sont celles qui sont cristallisées ? celles qui sont amorphes ?

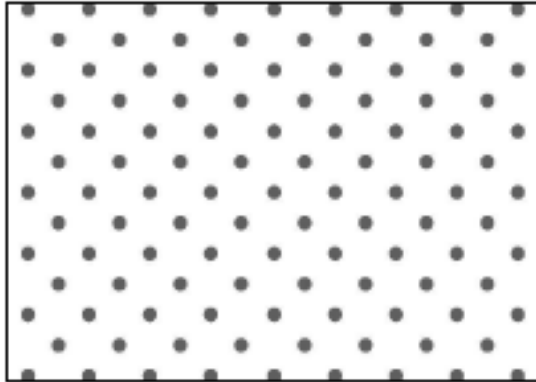


Figure 1

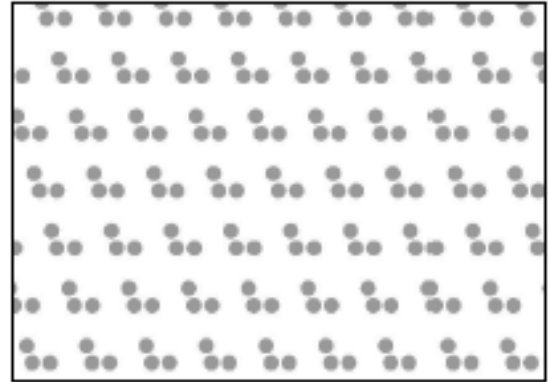


Figure 2

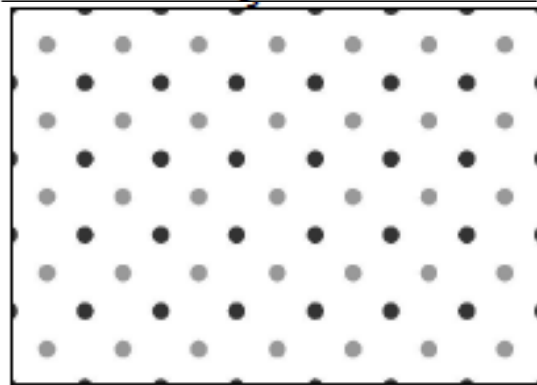


Figure 3

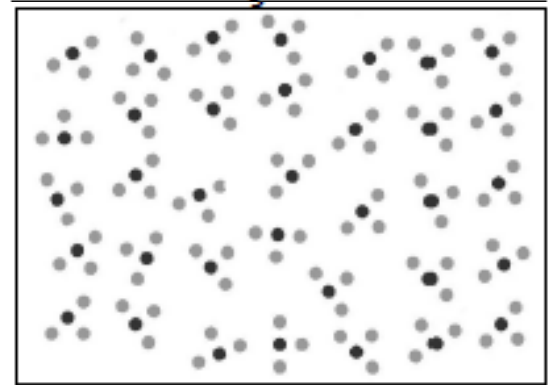
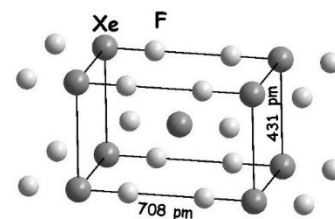
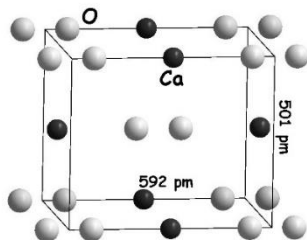


Figure 4

2- Représentations tridimensionnelles. Déterminer les stœchiométries des substances cristallisées représentées par les mailles cristallines données par la figure ci-dessous (les représentations ne sont pas à la même échelle). Décrire les agrégats de noyaux qu'on peut mettre en évidence. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



3- Structures de lithium. Le lithium cristallise dans deux systèmes différents. À température ambiante, à une pression inférieure à environ 70 kbar, Li cristallise dans le système cubique centré. Le paramètre de maille est alors égal à 351,00 pm. A une pression supérieure, on observe une transition polymorphique. Il cristallise dans le système cubique faces centrées avec le paramètre de maille égal à 437,91 pm.

3.1- Représenter ces deux structures.

3.2- Calculer le rayon atomique des atomes de lithium dans ces deux structures.

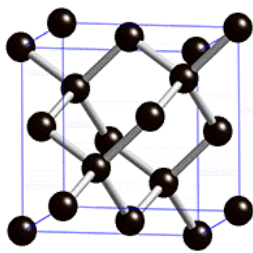
- 3.3- Calculer la compacité de ces deux structures.
 3.4- Calculer la masse volumique de chacune de ces deux structures.
 3.5- Quelle serait alors la phase la plus stable à haute pression ?

4- Le carbone. Une des variétés allotropiques du carbone est le diamant dont la maille conventionnelle correspond à un empilement cubique à faces centrées (atomes de carbone sur les sommets et le centre des faces du cube) auquel s'ajoutent 4 atomes de carbone à l'intérieur de la maille. Cette maille est représentée ci-dessous :

4.1- Définir le terme variété allotropique.

4.2- En déduire le nombre d'atomes de carbone n_c présents dans cette maille.

4.3- Déterminer en justifiant la masse d'un atome de carbone m_c (en kg). On donne la masse molaire du carbone $M_C = 12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et le nombre d'Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$



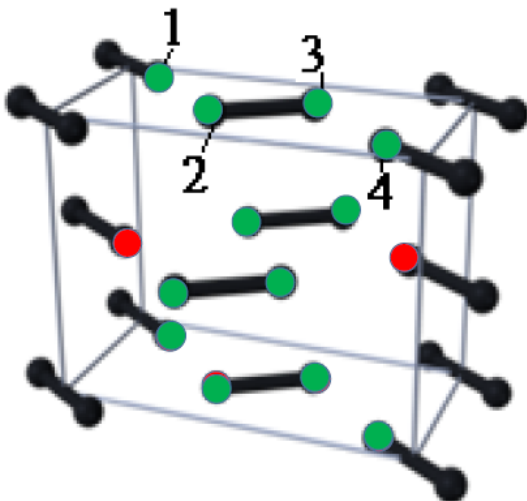
6.4- En déduire en justifiant la masse volumique ρ_{diamant} du diamant (en unité du système International, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), sachant que le paramètre de maille de la maille cubique représentée ci-dessous est $a = 3,567 \text{ \AA}$ (on rappelle que $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$).

6.5- Sachant que le rayon covalent du carbone dans le diamant est de $0,772 \text{ \AA}$ en déduire la compacité C de cette structure.

6.6- Sachant qu'un autre allotrope du carbone est le graphite dont la masse volumique est $2,09 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, en déduire la forme stable à haute pression.

5- Le diiode

Le diiode I_2 cristallise selon la structure représentée ci-dessous :



Les atomes représentés en rouge se trouvent à l'intérieur de la maille, les atomes en vert se trouvent sur la surface d'une face, les atomes représentés en noir se situent en dehors de la maille. Ils sont représentés car ils participent à une molécule de diiode avec un atome impliqué dans la maille.

Attention ! certains atomes d'iode extérieurs à la maille ont été représentés sur la figure pour faire apparaître les molécules de diiode. Les centres de gravité des molécules de diiode sont situés aux sommets et aux centres des faces. Dix molécules sont orientées selon un axe et quatre selon un axe différent.

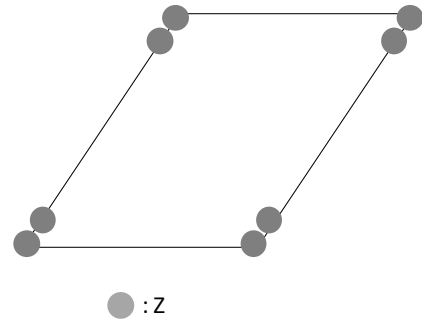
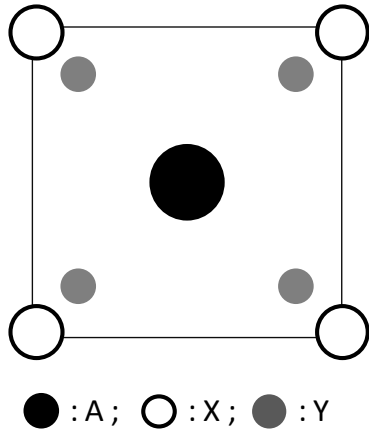
Données :

- ✓ Les paramètres de maille valent $a = 479$ pm, $b = 725$ pm et $c = 978$ pm.
 - ✓ Distances entre atomes d'iode du plan supérieur : $d(I_1-I_2) = 350$ pm, $d(I_2-I_3) = 271$ pm, $d(I_3-I_4) = 350$ pm
1. Donner la définition d'un rayon atomique, d'un rayon covalent, d'un rayon de Van der Waals. Quelles données expérimentales permettent d'évaluer les rayons covalents et de Van der Waals des atomes d'iode ? Déterminer ces rayons et les comparer.
 2. Quel est le nombre de molécule de diiode par maille ?
 3. Calculer la compacité de la maille en considérant que les atomes d'iode ont un rayon atomique de 170 pm.
 4. Calculer la masse volumique du cristal.

Pour vous entraîner, des exercices posés dans les examens des années passées.

Exercice d'application n°1 :

On donne deux mailles de substances cristallisées :



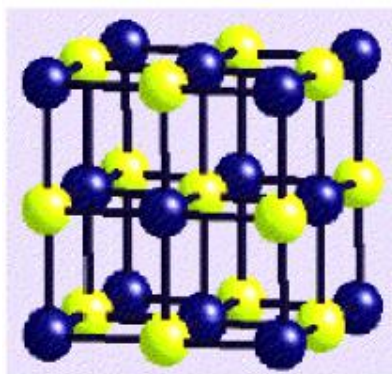
- 1- Associer à chacune de ces substances le ou les termes suivants : corps simple, corps composé, corps pur.
- 2- Déterminer le nombre de chacun des éléments présents dans les mailles 1 et 2. En déduire la stœchiométrie. Quels types d'entités chimiques peut-on, à priori, mettre en évidence dans chacune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

Exercice d'application n°2 : Étude comparée de composés solides de formule A_mB_n (extrait d'examen juin 2018)

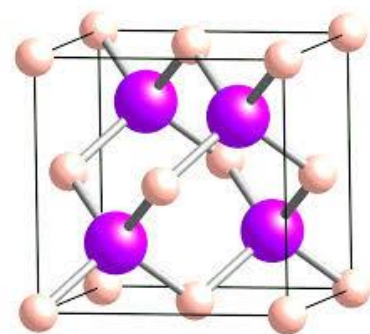
1- Structure cubique à faces centrées

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

2-Analyse des structures représentées ci-dessous.



Composé 1



Composé 2

- 2.1- Pour les 2 composés dont la maille élémentaire est représentée ci-dessus, 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 ?
- (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 ?

2.2- Ces 2 structures représentées ci-dessus correspondent à celle de Na_mCl_n et Zn_mS_n (n, n', m et m' étant des entiers que vous devrez déterminer). En déduire la formule du composé 1 et composé 2.

Exercice d'application n°3 : Le Nickel ($Z(\text{Ni})=28, M(\text{Ni})=58,69 \text{ g mol}^{-1}$) (extrait examen janvier 2018)

- 1- Donner la configuration électronique fondamentale du nickel (Ni) en identifiant les électrons de cœur et les électrons de valence. On représentera par des cases quantiques les électrons de valence.
- 2- Considérons le nickel à l'état solide adoptant une structure cubique à faces centrées et de masse volumique $\rho(\text{Ni})$ égale à $8,902 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. On suppose que les atomes de nickel sont représentés par des sphères de rayon R.
 - 2.1- Définir la masse volumique. Donner la masse volumique du nickel dans les unités du système international (SI).
 - 2.2- Représenter la maille d'une structure cubique à faces centrées. On notera, a , la longueur du côté du cube.
 - 2.3- Combien d'atomes possède une maille cubique à faces centrées ?
 - 2.4- Selon quelle(s) direction(s) les atomes sont-ils tangents ? En déduire la relation entre R et a .
 - 2.5- Donner l'expression de la masse volumique du nickel, $\rho(\text{Ni})$, cristallisant en cubique à faces centrées en fonction de $a, N_A, M(\text{Ni})$. En déduire l'expression de a (longueur d'un côté du cube) en fonction de $\rho(\text{Ni}), N_A$ et $M(\text{Ni})$.
 - 2.6- En déduire l'expression du rayon R en fonction de $\rho(\text{Ni}), N_A, M(\text{Ni})$.
 - 2.7- En déduire la valeur numérique de R en pm. Vous vérifierez que l'ordre de grandeur est satisfaisant pour décrire le rayon d'un atome.
 - 2.8- Après avoir défini ce qu'est la compacité, calculer la compacité de cette structure. Vérifier que votre résultat numérique peut bien décrire une compacité.

Exercice d'application n°4: La compacité du polonium (extrait examen janvier 2016)

Le polonium solide cristallise dans une structure cubique simple. On note a la longueur de ce cube et R le rayon métallique des atomes de polonium.

- 1- Quelle relation existe entre la longueur a et le rayon R ?
- 2- Déterminer le nombre d'atome de polonium dans une maille cristalline.
- 3- Définir ce qu'est la compacité d'une structure.
- 4- Calculer la compacité de cette structure cubique simple.
- 5- Représenter une structure cubique à faces centrées.
 - 6- La compacité d'une structure cubique à faces centrées est-elle plus ou moins élevée que celle d'une structure cubique simple?
 - 7-

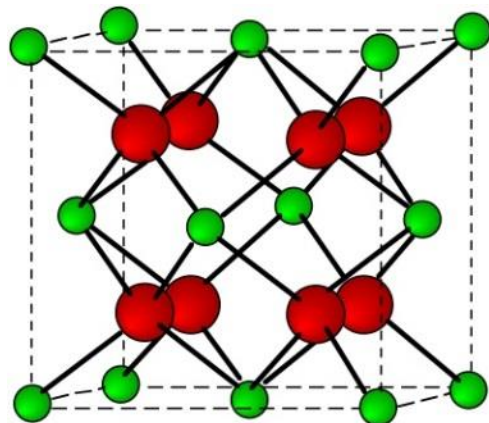
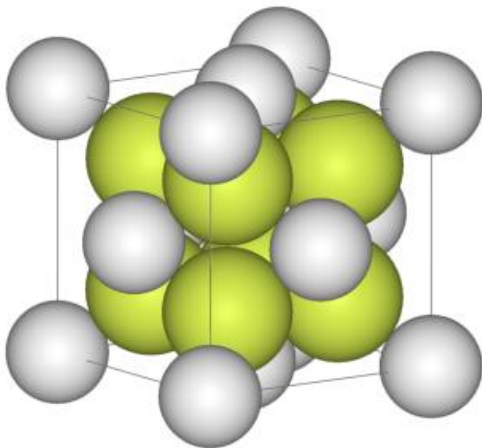
Exercice d'application n°5 : Détermination du rayon métallique du vanadium (extrait examen juin 2016)

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 $6110 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La masse molaire du vanadium, notée $M(\text{V})$, vaut $50,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1- Avant tout calcul, quel est l'ordre de grandeur du rayon métallique de l'atome de vanadium (à un facteur 10 près) ?
- 2- Déterminer le nombre d'atome de vanadium dans une maille cristalline. À cette fin, vous représenterez la maille cristalline et expliquerez votre démarche.
- 3- Si a est le paramètre de maille (longueur d'un côté de la maille cubique), N_A le nombre d'Avogadro et $M(\text{V})$ la masse molaire du vanadium, donner l'expression de la masse volumique ρ du vanadium en fonction de a , N_A et $M(\text{V})$.
- 4- Donner l'expression du rayon métallique du vanadium, R , en fonction de N_A , ρ et $M(\text{V})$.
- 5- Donner la valeur en pico-mètre du rayon métallique. Est-elle en accord avec votre réponse à la question 1 ?

Exercice d'application n°6 : La fluorite (extrait examen avril 2017)

- 1- Considérons la fluorite de formule CaF_b . (b restant à déterminer). Quelles sont les entités présentes dans CaF_b . Déterminer la valeur possible de b .
- 2- La maille élémentaire de la fluorite est représentée ci-dessous de façon compacte et éclatée. Combien cette maille contient d'atomes représentés par les plus petites sphères sur la représentation de droite? et d'atomes représentés par les plus grosses sphères sur la représentation de droite ?

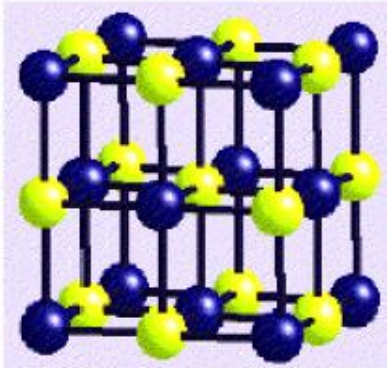


- 3- En déduire la nature de l'atome représenté par la plus grosse sphère dans la représentation de droite de CaF_b . En déduire la nature de l'atome représenté par la plus petite sphère dans la représentation de droite de CaF_b .

Exercice d'application n°7 : Compacité et masse volumique de NaCl (extrait examen janvier 2019)

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

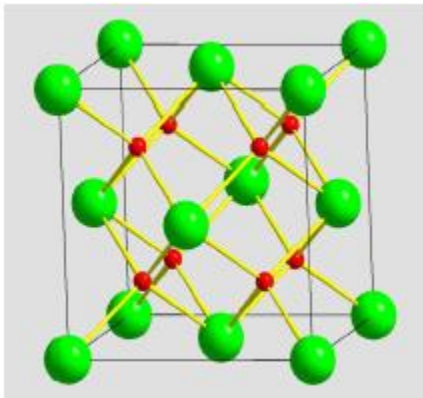
- 2- Définir ce qu'est la masse volumique d'un solide. Donner son unité dans le système international.
- 3- La structure de NaCl solide est représentée par la maille cubique suivante. Dans cette structure les atomes sont tangents selon une arête d'un cube. On admettra que le rayon de Na^+ vaut 101 pm et celui de Cl^- vaut 181 pm.



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

- 3.1- Combien y a-t-il d'atomes de sodium dans une maille ? Même question pour les atomes de chlore.
- 3.2- Calculer la longueur dans le système international d'un côté de la maille cubique.
- 3.3- Calculer la compacité de NaCl. Vérifier que la valeur obtenue peut bien correspondre à une compacité.
- 3.4- Calculer la masse volumique dans le système international de NaCl. Vérifier que l'ordre de grandeur obtenu est satisfaisant. Convertir cette masse volumique en g cm^{-3} .

Exercice d'application n°8 : Etude de Li_2O à l'état solide



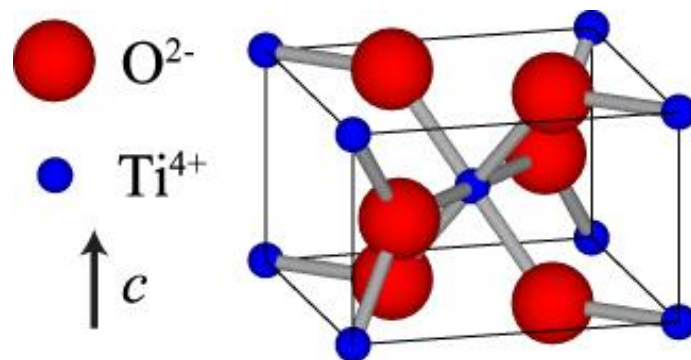
- 1- La structure de Li_2O est représentée ci-dessus. C'est une structure cubique dans laquelle :
- ✓ Un type d'ion se situe à chaque sommet du cube et occupe aussi le milieu de chaque face du cube. Ces ions sont représentés par les sphères les plus grosses.
 - ✓ 8 ions d'une autre nature sont situés 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).
- 2- Identifier où se trouvent les ions Li^+ et les ions O^{2-} . Justifier.
- 3- Calculer la masse molaire de Li_2O en kg mol^{-1} .

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.

Exercice d'application n°9 : Structure de type Rutile (extrait janvier 2017)

Considérons la structure du composé Ti_aO_b dont la maille élémentaire est représentée ci-dessous sachant que

- 2 atomes d'oxygène se trouvent sur la face supérieure de la maille, deux sur la face inférieure tandis que les 2 derniers se trouvent dans la maille.
- 8 atomes de titane se trouvent aux sommets de la maille et un atome de titane se trouve au centre de la maille.



1- Déterminer le nombre d'atomes de titane et d'oxygène par maille. En déduire les valeurs de a et b de la formule de ce composé Ti_aO_b .

2- Déterminer la configuration électronique fondamentale de Ti, Ti^{4+} , O et O^{2-} . Pour les atomes, représenter les électrons de valence par des cases quantiques.

Pour vous entraîner, des questions de cours couvrant tout le programme. La réponse se trouve dans votre cours.

1- Liaison hydrogène

- Donner la définition d'une liaison hydrogène
- Donner un exemple qui illustre le rôle important que les liaisons hydrogène jouent en chimie.

2- Métal cristallisant dans une structure cubique à faces centrées de paramètre de maille a

- *Représentation de la maille, identification de la direction selon laquelle il y a tangence entre les atomes de rayon R .*
- Combien y a-t-il d'atomes par maille ? Justifier
- Pourquoi $4R = \sqrt{2} a$? Vous pourrez vous aider d'un schéma.

3- Compacité d'un solide : définition et calcul

Donner la définition de la compacité, que représente-t-elle concrètement? Quelle est son unité ?

Calcul de la compacité d'un métal décrit par une maille cubique à faces centrées.

4- Atome de soufre

Donner la configuration électronique fondamentale du soufre en identifiant les électrons de valence et en représentant leur répartition à l'aide de cases quantiques :

Donner le nombre de liaisons que peut établir le soufre lorsqu'il ne porte pas de charge formelle.

Donner les valeurs extrêmes des degrés d'oxydation accessibles par le soufre en le justifiant.

Considérons les systèmes suivants : S^{2-} , SF_2 , SO_2 et H_2SO_4 (dans cette dernière molécule, les atomes d'oxygène sont liés à l'atome de soufre tandis que chacun des atomes d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène). Pour chacun d'entre eux, donner la structure de Lewis et la géométrie prédite par VSEPR ainsi que le degré d'oxydation de l'atome de soufre.

5- **Considérons l'atome de carbone.** Représenter les orbitales atomiques occupées dans l'atome de carbone à l'état fondamental. On représentera ces orbitales en adoptant une même échelle.

6- **Fonction d'onde décrivant un électron.** Quelle grandeur peut-on prendre en compte lorsque l'on connaît la fonction d'onde d'un électron ?

7- **Configuration électronique fondamentale d'un atome.** Quelles sont les trois règles à appliquer pour déterminer la configuration électronique fondamentale d'un atome. Énoncer les en vous aidant de schémas. Appliquer les à la détermination de la structure électronique du nickel

8- **Règle de l'octet.** Qu'est-ce que la règle de l'octet ? Pour quels atomes doit-elle être impérativement appliquée ?

9- **Méthode VSEPR :** Sur quelle idée de base repose-t-elle ?

Compétences transversales à acquérir à l'issue du semestre :

- Prédire le comportement d'un système chimique soumis à l'exposition d'une lumière monochromatique et prédire le comportement d'un système chimique placé initialement dans un état électronique excité
- Prédire les principales propriétés d'un atome en fonction de sa position dans le tableau périodique et de la valeur de son électronégativité comparée à celles des autres atomes.
- **Savoir utiliser la notion d'électronégativité** pour prédire la polarité d'une molécule, sa solubilité, l'existence de liaisons hydrogène dans le composé pur ou en solution aqueuse et pour déterminer le degré d'oxydation d'un atome dans un composé.
- **Prédire les caractéristiques et propriétés d'un élément** : nombre et nature des électrons de valence, caractère métallique ou non métallique, appartenance à une famille d'atomes, domaine de variation des degrés d'oxydation possibles, degrés d'oxydation les plus courants (lorsqu'ils existent), nombre(s) de liaison(s) que peut établir l'élément (s'il s'agit d'un non-métal) qu'il soit neutre, portant une charge formelle positive ou une charge formelle négative, à l'état solide, s'il s'agit d'un métal, calcul de la compacité du composé à l'état solide, différences des propriétés de cet élément par rapport à des éléments de la même ligne ou colonne.
- **Prédire les propriétés d'un composé chimique** : entité(s) présente(s) en son sein, nature et force des interactions entre les différentes entités, ordre de grandeur de ses températures de changement d'état, structure(s) de Lewis, ordre de liaison des différentes liaisons, géométrie d'une molécule lorsqu'elle ne contient que des non-métaux, polarité de la molécule, polarité des liaisons, solubilité du composé dans l'eau, calcul de la compacité, de la masse volumique du solide, propriété d'oxydo-réduction (participation à un couple d'oxydant/rédox), éventuelle propriété acido-basique