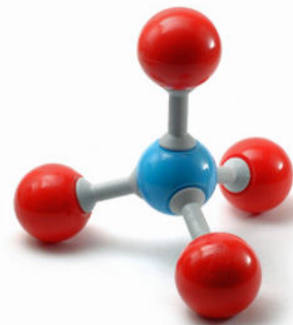


ATOMES ET MOLÉCULES



EXERCICES

Chapitre 1

1 MASSE MOLAIRE DU NICKEL

L'élément nickel, de symbole Ni, a pour numéro atomique $Z = 28$.

Il existe cinq isotopes connus du nickel, dont on rassemble les abondances naturelles dans le tableau suivant (en % de noyaux rencontrés) :

Isotope	Abondance (%)
^{58}Ni	68,1
^{60}Ni	26,2
^{61}Ni	1,1
^{62}Ni	3,6
^{64}Ni	0,9

- 1) Rappeler la définition d'un isotope.
- 2) Dans la notation ^AX , comment nomme-t-on le nombre A ? Justifier cette appellation.
- 3) Sous forme d'un tableau, indiquer le nombre de protons, le nombre de neutrons et la masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de chaque isotope du nickel.
- 4) Calculer la masse molaire du nickel naturel.

2 LES ISOTOPES DU CARBONE

La masse molaire du carbone est précisément de $M = 12,011 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1) En déduire l'abondance naturelle des deux isotopes stables du carbone : ^{12}C et ^{13}C .
- 2) Un troisième isotope du carbone est connu, ^{14}C . Pourquoi ne le prend-on pas en compte dans le calcul précédent ?

Donnée : masse molaire du carbone 13, $M(^{13}\text{C}) = 13,003 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3 NOMBRES QUANTIQUES

- 1) Parmi les quadruplets de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) ci-dessous, quels sont ceux qui ne peuvent pas décrire l'état d'un électron dans un atome ?

$$\left(2,2,2, +\frac{1}{2}\right) ; \left(3,2,1, +\frac{1}{2}\right) ; \left(4,0, -1, -\frac{1}{2}\right) ; \left(5,3, -2, +\frac{1}{2}\right) ; \left(8,4, -4, -\frac{1}{2}\right)$$

Pour ceux qui sont possibles, indiquer le symbole de l'orbitale atomique correspondante (ns , $np\dots$).

- 2) Soit un atome X inconnu.
On considère un électron de cet atome, dans un état quantique défini par $n = 4$ et $m_\ell = 2$.
Les affirmations suivantes sont-elles exactes ?
- Cet électron peut posséder un nombre $\ell = 5$.
 - Cet électron peut se trouver dans une orbitale d .
 - Cet électron se trouve nécessairement dans une orbitale d .
 - Cet électron peut se trouver dans l'orbitale $4p$.
 - Cet électron peut faire partie d'une configuration électronique excitée de X.
 - Cet électron peut présenter un nombre quantique de spin $m_s = -\frac{1}{2}$.

4 CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES À L'ÉTAT FONDAMENTAL

- Énoncer les trois règles utilisées pour établir la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental.
- Par application de ces règles, donner la configuration électronique des atomes suivants dans leur état fondamental : phosphore ${}_{15}\text{P}$; vanadium ${}_{23}\text{V}$; iode ${}_{53}\text{I}$; samarium ${}_{62}\text{Sm}$; mercure ${}_{80}\text{Hg}$.
En déduire la localisation de ces éléments dans le tableau périodique (numéro de ligne, numéro de colonne) en justifiant soigneusement. Préciser quels sont les électrons de cœur et les électrons de valence dans chaque cas, ainsi que le nombre d'électrons célibataires.
- Dans le bloc d du tableau périodique, on distingue quelques exceptions à la règle de Klechkowski. Une première anomalie concerne les éléments chrome ($Z = 24$) et molybdène ($Z = 42$) ; une autre les éléments cuivre ($Z = 29$), argent ($Z = 47$) et or ($Z = 79$).
 - Écrire la configuration électronique de ces éléments par application stricte des règles et en déduire leur position dans le tableau périodique.
 - En réalité, les configurations écrites précédemment ne sont pas celles de l'état fondamental des atomes concernés. Par déplacement d'un unique électron, donner la configuration électronique correcte de ces éléments, sachant qu'une stabilisation particulière est rencontrée lorsque les orbitales s et d sont soit remplies, soit à demi remplies.
- Établir la configuration électronique des ions ${}_{12}\text{Mg}^{3+}$ et ${}_{23}\text{V}^{3+}$.
Lequel de ces deux ions ne peut exister en pratique ?

5 FONDAMENTAL, EXCITÉ, OU IMPOSSIBLE ?

- Parmi les configurations électroniques suivantes d'atomes neutres, quelles sont celles qui correspondent à un état excité, celles qui correspondent à un état fondamental, celles qui sont impossibles ?
 - $1s^1 2s^2 2p^6$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 3f^1 4s^2$
 - $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^1$
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$
 - $1s^2 2s^3 2p^3$
- Pour les configurations qui ne sont pas impossibles, localiser l'élément correspondant dans le tableau périodique (période p et colonne c).
- Laquelle des configurations électroniques proposées pourrait être la configuration électronique d'un cation dans son état fondamental, mais pas d'un atome neutre dans son état fondamental ?

6 QUELQUES QUESTIONS AUTOUR DU TABLEAU PÉRIODIQUE

- Sachant que le polonium (Po) appartient à la colonne n°16 et à la sixième période, quel est son numéro atomique ?
- Le palladium (Pd) est situé sous le nickel (Ni, $Z = 28$) dans le tableau périodique. En déduire son numéro atomique.

- 3) Quel est l'ion le plus courant issu du rubidium (Rb, $Z = 37$) ?
- 4) Quel est le numéro atomique de l'élément alcalino-terreux succédant au baryum (Ba, $Z = 56$) ?
- 5) Quel serait le numéro atomique du premier élément d'un éventuel bloc g ? Combien de colonnes comporterait ce bloc ? Où faudrait-il le situer dans le tableau périodique ? Pourquoi ne figure-t-il sur aucune classification périodique ?
- 6) Dans certaines classifications périodiques anciennes, l'organisation était telle que les éléments Zn ($Z = 30$), Cd ($Z = 48$) et Hg ($Z = 80$) étaient situés respectivement en-dessous des éléments Ca ($Z = 20$), Sr ($Z = 38$) et Ba ($Z = 56$). Comment peut-on justifier, au moins partiellement, le regroupement de ces éléments dans de mêmes colonnes ?

7 CLASSEMENTS D'ÉNERGIES DE PREMIÈRE IONISATION

- 1) Classer par ordre d'énergie d'ionisation croissante : ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{11}\text{Na}$ et ${}_{11}\text{Na}^+$. Justifier soigneusement.
- 2) Le carbone, l'azote et l'oxygène sont situés respectivement dans les colonnes 14, 15 et 16 de la deuxième période de la classification périodique. Justifier l'évolution de leur énergie d'ionisation :
 - Carbone : 11,3 eV
 - Azote : 14,5 eV
 - Oxygène : 13,6 eV
- 3) L'énergie de première ionisation du magnésium ${}_{12}\text{Mg}$ est de 7,67 eV et celle de l'aluminium ${}_{13}\text{Al}$ est de 5,98 eV. Pourquoi l'énergie d'ionisation du magnésium est-elle supérieure à celle de l'aluminium ?

8 ATTRIBUTION D'ÉNERGIES DE PREMIÈRE ET DE DEUXIÈME IONISATION

- 1) Attribuer à chaque élément le couple de valeurs des énergies de première et de deuxième ionisation qui lui correspond :
 - Éléments : ${}_3\text{Li}$, ${}_5\text{B}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{11}\text{Na}$ et ${}_{20}\text{Ca}$
 - Couples de valeurs en eV : (5,14 ; 47,29) ; (6,11 ; 11,87) ; (17,42 ; 34,98) ; (8,30 ; 25,15) ; (21,51 ; 41,07) ; (5,39 ; 75,62).
- 2) Quel est l'ion le plus courant formé à partir de chacun des éléments de la liste précédente ?

9 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DE L'ARSENIC ET DE SES VOISINS

L'arsenic est l'élément de numéro atomique $Z = 33$.

- 1) Écrire la configuration électronique d'un atome d'arsenic dans son état fondamental.
- 2) Cet atome possède-t-il des électrons célibataires ? Si oui, combien ? Justifier.
- 3) Localiser l'arsenic dans le tableau périodique (numéros de ligne et de colonne) en justifiant avec précision.
- 4) Les six premières énergies d'ionisation successives de l'arsenic ont pour valeur, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: 947 ; 1798 ; 2735 ; 4837 ; 6042 ; 12310.
 - a) Porter sur un graphe cette évolution de l'énergie d'ionisation en fonction de n (n désigne la n -ème ionisation)
 - b) Commenter l'évolution observée.

Les voisins de l'arsenic dans sa période sont le germanium ($Z = 32$) et le sélénium ($Z = 34$).

- 5) Parmi les deux valeurs suivantes d'énergie de première ionisation : 762 et 941 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, laquelle est à attribuer au germanium et laquelle est celle du sélénium ? Justifier, par comparaison avec l'arsenic.
- 6) Les affinités électroniques du germanium, de l'arsenic et du sélénium sont respectivement de 119, 78 et 195 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Proposer une interprétation pour cette évolution.

Chapitre 2

10 ÉCHELLES D'ÉLECTRONÉGATIVITÉ APPLIQUÉES AUX HALOGÈNES

Dans cet exercice, on reprend les données figurant dans le problème « Propriétés atomiques des halogènes », auxquelles on ajoute les valeurs de quelques énergies de liaisons moléculaires :

élément A	D_{A-A} (kJ·mol ⁻¹)	D_{H-A} (kJ·mol ⁻¹)
brome Br	193	366
chlore Cl	243	432
fluor F	159	570
iode I	151	298

- 1) Donner la définition qualitative de l'électronégativité d'un élément chimique. D'après les positions des quatre halogènes dans le tableau périodique (déterminées dans le problème précédent), classer ces éléments dans l'ordre croissant d'électronégativité.

On cherche maintenant à déterminer quelques valeurs numériques d'électronégativité, en utilisant trois échelles différentes. L'électronégativité est notée χ .

L'échelle de Pauling

Dans cette échelle historique, qui reste la plus utilisée de nos jours, la différence d'électronégativité entre deux éléments A et B est donnée par :

$$(\chi_B - \chi_A)^2 = k_P \cdot (D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}),$$

où les D_i désignent les énergies des liaisons i et $k_P = 1 \text{ eV}^{-1}$.

On pose $\chi = 2,20$ pour l'hydrogène et on donne $D_{H-H} = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 2) Pour quelle raison est-il raisonnable de poser que l'électronégativité des halogènes est supérieure à celle de l'hydrogène ?
- 3) Calculer les électronégativités du chlore et du brome.
- 4) En déduire la valeur de l'énergie de liaison dans la molécule BrCl. Comparer à la valeur expérimentale $D_{Br-Cl} = 218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 5) La molécule BrCl est-elle appelée bromure de chlore ou chlorure de brome ?

L'échelle d'Allred et Rochow

Ces auteurs font l'hypothèse que l'électronégativité d'un élément est d'autant plus grande que le champ électrostatique à la périphérie de l'atome est plus grand, et que ce champ est proportionnel à $\frac{Z^*}{r^2}$, Z^* étant la charge nucléaire effective ressentie à la périphérie et r le rayon covalent de l'atome. L'électronégativité d'Allred-Rochow est donnée par :

$$\chi = k_{AR} \cdot \left(\frac{Z^*}{r^2}\right) + 0,744,$$

où $k_{AR} = 0,359 \text{ \AA}^2$.

On rappelle que l'angström, de symbole \AA , est une unité de mesure non officielle, mais néanmoins très utilisée, des distances à l'échelle atomique : $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$.

- 6) Expliquer brièvement la notion de charge effective Z^* .
- 7) Justifier le facteur r^2 au dénominateur de l'expression de l'électronégativité.

Les charges effectives peuvent être estimées par la méthode de Slater pour les éléments du tableau de données. Les résultats trouvés sont :

$$Z^*(\text{Br}) = 7,6 ; Z^*(\text{Cl}) = 6,1 ; Z^*(\text{F}) = 5,2 ; Z^*(\text{I}) = 7,6$$

- 8) Calculer l'électronégativité des quatre éléments étudiés et vérifier le classement envisagé au 1).

L'échelle de Mulliken

- 9) Exprimer l'électronégativité absolue selon Mulliken, noté χ_M , d'après la relation du cours, et la calculer pour les quatre éléments étudiés.

On prendra $k_M = 1 \text{ eV}^{-1}$ pour cette question.

Les valeurs χ_M ainsi déterminées étant très différentes numériquement de celles de Pauling, on peut tenter de corrélérer les deux échelles par une relation affine :

$$\chi = a \cdot \chi_M + b$$

- 10) Porter sur un graphe (*sur papier millimétré ou en imprimant la courbe issue d'un tableur*) les points (χ_M, χ_P) correspondant aux quatre halogènes étudiés.
- 11) Commenter la disposition des points. La corrélation des deux échelles par une relation affine est-elle pertinente ?
- 12) Déterminer les meilleures valeurs possibles pour a et b .
- 13) Conclure en donnant une formule de calcul de l'électronégativité de Mulliken donnant des valeurs ajustées à celles de l'échelle de Pauling.

11 HYDROGÈNE ET HYDRURES

- 1) D'après les valeurs des électronégativités de Pauling fournies dans le tableau du document « échelles d'électronégativité », dans quelle colonne devrait-on s'attendre à trouver l'hydrogène si on ne tenait pas compte de sa configuration électronique ?
- 2) Classer les éléments sodium (Na, $Z = 11$), magnésium (Mg, $Z = 12$) et aluminium (Al, $Z = 13$) par électronégativité croissante.
- 3) L'hydruure de sodium NaH est une structure franchement ionique, MgH₂ (l'hydruure de magnésium) a un caractère ionique moins marqué et l'hydruure d'aluminium AlH₃ est typiquement covalent. Expliquer.

12 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

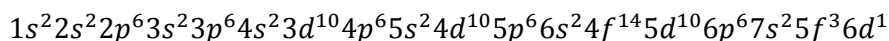
- 1) Écrire l'équation chimique de la réaction de combustion du potassium $_{19}\text{K}$ dans le dioxygène. L'oxyde obtenu est-il acide ou basique ? Justifier la réponse ; écrire l'équation chimique de la dissolution de l'oxyde dans l'eau.
- 2) Pourquoi le potassium doit-il être conservé à l'abri de toute trace d'humidité ? Justifier la réponse ; écrire l'équation chimique de la réaction que l'on veut éviter.
- 3) Sachant que les oxydes de soufre SO₂ et SO₃ manifestent un caractère acide en solution aqueuse, doit-on classer le soufre dans les métaux ou les non-métaux ? Justifier la réponse.
- 4) Le germanium $_{32}\text{Ge}$ réagit violemment avec le gaz difluor. Écrire l'équation chimique de la réaction.
- 5) Le calcium $_{20}\text{Ca}$ est-il un métal ou un non-métal ? Pourquoi le calcium ne se rencontre-t-il pas à l'état de corps simple dans le milieu naturel ? Justifier la réponse en écrivant les équations chimiques des réactions qu'il donnerait :
 - a) en présence de dioxygène ;
 - b) en présence de diazote ;
 - c) en présence d'eau.

13 LES ÉLÉMENTS DE LA DEUXIÈME PÉRIODE

- 1) Nommer tous les éléments de la deuxième période du tableau périodique (*il est impératif de connaître par cœur cette période*). Écrire chaque configuration électronique.
- 2) Décrire chacun des corps simples correspondants (si nécessaire, se référer à un Handbook ou à un site internet sur les éléments chimiques).
- 3) Pour chaque élément, décrire l'expérience qu'il faudrait mettre en œuvre pour réaliser sa combustion dans le dioxygène, si cette réaction est possible. Écrire l'équation chimique de la combustion.
- 4) Préciser si chacun des oxydes obtenus est acide, basique ou amphotère.

14 L'URANIUM

La configuration électronique de l'atome d'uranium à l'état fondamental est :

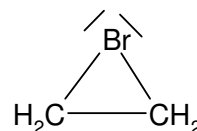
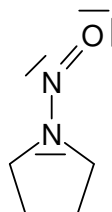
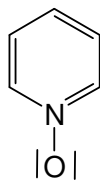
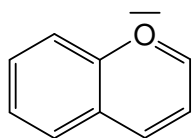
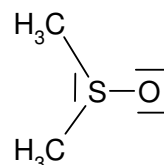
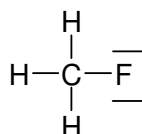
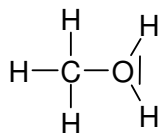
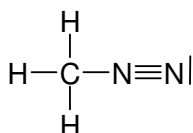
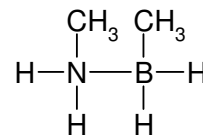
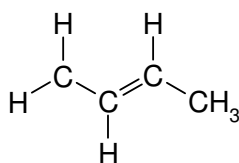
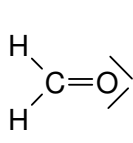
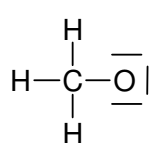


- 1) Quelle est la règle de remplissage que ne respecte pas cette configuration ?
- 2) Dans quel bloc du tableau périodique trouve-t-on l'uranium ?
- 3) L'uranium est-il un métal ou un non métal ?
- 4) Un élément est au degré d'oxydation $+x$ (où x s'écrit en chiffres romains) lorsqu'il semble avoir perdu formellement x électrons. Expliquer pourquoi on trouve fréquemment l'uranium au degré d'oxydation $+VI$.
- 5) La pechblende est un minerai d'uranium comportant de l'oxyde d'uranium ($+VI$) et de l'oxyde d'uranium ($+IV$) : écrire la formule de ces oxydes.
- 6) Pour dissoudre ce minerai en solution aqueuse, faut-il utiliser de l'acide sulfurique concentré (solution de H_2SO_4) ou de la soude concentrée (solution de $NaOH$) ? Justifier la réponse. Écrire l'équation chimique de cette réaction, sachant que l'on obtient l'ion uranyle UO_2^{2+} .

Chapitre 3

15 STRUCTURES DE LEWIS À COMPLÉTER

- 1) Énoncer la règle de l'octet et la vérifier dans chacune des structures de Lewis suivantes.
- 2) Compléter ces structures de Lewis en attribuant les charges formelles éventuelles.
- 3) Déterminer s'il s'agit de molécules neutres ou d'ions. Dans ce dernier cas, donner leur charge.
- 4) Parmi ces différentes structures, l'une pourrait être écrite par une forme mésomère plus représentative : laquelle ?



16 MÉSOMÉRIE

Dans un nombre important de composés chimiques, l'explication correcte des longueurs de liaisons expérimentales fait appel au concept de mésomérie. Les distances d_{AB} , relatives aux trois éléments carbone, azote et oxygène, sont données ci-après en fonction du caractère simple, double ou triple de la liaison A – B :

A – B	d_{A-B} en pm	$d_{A=B}$ en pm	$d_{A\equiv B}$ en pm
C – C	154	134	120
C – N	147	126	116
C – O	143	120	113
N – N	145	125	110
N – O	145	120	-
O – O	147	121	-

- 1) Le protoxyde d'azote, longtemps utilisé comme gaz anesthésique, a pour formule N_2O .
 - a) Écrire toutes les formules mésomères possibles pour N_2O selon que l'atome central est un atome d'azote ou l'atome d'oxygène.
 - b) Rechercher, parmi toutes les formules de Lewis possibles, celle(s) susceptible(s) de décrire le plus correctement le protoxyde d'azote N_2O .
 - c) Commenter ce résultat, sachant que les longueurs réelles des liaisons sont respectivement $d_{NN} = 113$ pm et $d_{NO} = 119$ pm.
- 2) L'ion azide N_3^- présente une structure linéaire ; une seule longueur de liaison $d_{NN} = 116$ pm est expérimentalement observée dans ce composé.
 - a) Établir les différentes formules mésomères de cet ion.
 - b) Commenter sa structure en liaison avec l'hybride de résonance.
 - c) Le méthylazide $CH_3 - N_3$ dérive de l'ion azide. Rechercher les différentes formules de résonance et expliquer pourquoi l'une d'entre elles n'a qu'une contribution limitée à l'hybride de résonance.

17 ÉCRITURE DE LEWIS DE MOLÉCULES ET D'IONS

Écrire la structure des molécules et ions suivants selon la méthode de Lewis. Écrire les différentes formes mésomères représentatives le cas échéant.

O_2 , N_2 , CO_2 , O_3 , SO_2 , SCN^- , NH_3 , BF_3 , $AlCl_3$, H_2CO , H_3O^+ , $S_2O_3^{2-}$, NO_2 , NO_2^+ , NO_2^- , N_2O_4 , NO_3^- , HNO_3 , PCl_5 , SF_4 , ClF_3 , ICl_2^- , XeO_2F_2 , SF_6 , IF_5 , XeF_4 .

18 DÉTERMINATION DE GÉOMÉTRIES MOLÉCULAIRES PAR LA MÉTHODE VSEPR

Que signifie le sigle VSEPR ? À qui est attribuée cette théorie et en quelle année a-t-elle été publiée ? Quel est son principe général, en une phrase ?

Déterminer le plus précisément possible la géométrie des molécules ou ions figurant dans l'exercice précédent et les dessiner.

Lorsqu'il s'agit d'une molécule neutre, déterminer si elle possède un moment dipolaire et si oui en déterminer la direction et le sens.

19 ÉVOLUTIONS ANGULAIRES ET ÉLECTRONÉGATIVITÉ

- 1) Comparer la géométrie des molécules H_2O et F_2O .
- 2) La molécule SF_4 présente des angles de valence $\alpha = \widehat{F_{ax}SF_{ax}}$ et $\beta = \widehat{F_{eq}SF_{eq}}$ respectivement de 173° et 102° . Dans l'ion PF_4^- , ces mêmes angles ont pour valeurs 168° et 100° . Expliquer la géométrie commune de ces deux espèces et leurs évolutions angulaires.

20 LIAISONS HYDROGÈNE

- 1) La distance entre le centre de deux atomes de fluor est de 249 pm dans le fluorure d'hydrogène cristallin.
Sachant que la liaison covalente H – F a une longueur de 92 pm, en déduire la longueur de la liaison hydrogène H---F.
- 2) Dans la glace hexagonale Ih, la distance séparant deux atomes d'oxygène les plus proches est de 276 pm. En outre, on sait que la molécule d'eau possède un moment dipolaire de $\mu = 1,86$ D, et que le pourcentage d'ionicté d'une liaison H – O est de 32%.
Déduire de ces informations la longueur de la liaison hydrogène H---O dans la glace Ih. Comparer à la longueur trouvée pour H---F et interpréter la différence.

21 FORCES INTERMOLÉCULAIRES

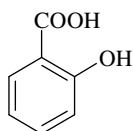
1) Températures de fusion ou d'ébullition

Interpréter les observations suivantes :

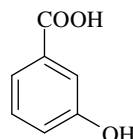
- a) À 25°C sous pression atmosphérique, le difluor et le dichlore sont des gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide.
- b) La température d'ébullition des alcanes linéaires augmente avec le nombre d'atomes de carbone, comme le montre ce tableau :

alcane	T_{eb} en °C (sous 1 bar)
méthane	-161,5
éthane	-88,6
propane	-42,1
butane	-0,5
pentane	+36,1
hexane	+68,7

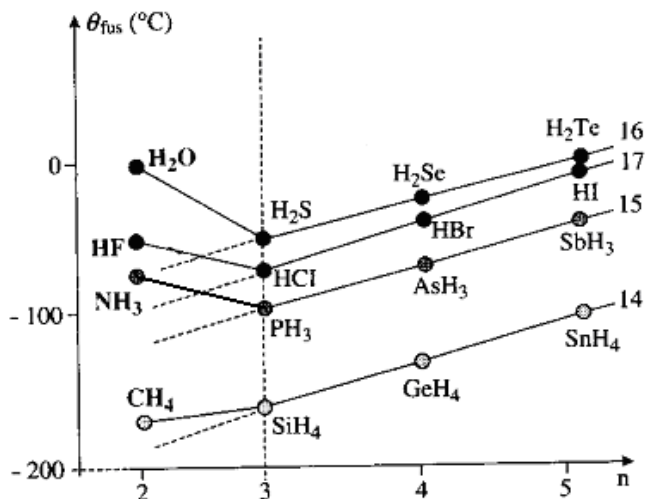
- c) La température d'ébullition baisse avec la ramification : $T_{eb} = 36^\circ\text{C}$ pour le pentane ; $T_{eb} = 30^\circ\text{C}$ pour le méthylbutane ; $T_{eb} = 9^\circ\text{C}$ pour le diméthylpropane.
- d) Le (*E*)-1,2-dichloroéthène bout à 40°C, alors que son diastéréo-isomère (*Z*) bout à 60°C.
- e) Les températures de fusion des acides 2 et 3-hydroxybenzoïques sont très différentes :
acide 2-hydroxybenzoïque : 159°C



acide 3-hydroxybenzoïque : 203°C



- f) Les températures de fusion des corps composés de l'hydrogène avec les éléments de colonnes 14, 15, 16 et 17 du tableau périodique varient selon le graphe :



On interprétera notamment :

- la position nettement inférieure des composés de la colonne du carbone par rapport à ceux des autres colonnes ;
- l'augmentation générale de T_{eb} de $n = 3$ à 5 pour toutes les colonnes ;
- l'anomalie pour $n = 2$ dans le cas de l'azote, de l'oxygène et du fluor.

2) Miscibilité de solvants organiques avec l'eau

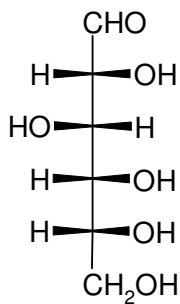
L'eau est miscible avec le méthanol, l'éthanol, la méthanimine, l'éthanamine, l'acide acétique (éthanoïque), l'acétone (propanone)... mais pas (ou peu) avec le pentane, l'éther (C₂H₅OC₂H₅), le tétrachlorométhane, le dichlorométhane...

Écrire les structures moléculaires de ces différents solvants ; déterminer s'ils sont ou non polaires.

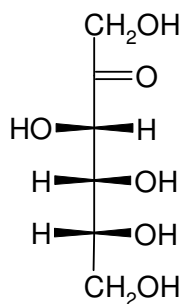
Interpréter la miscibilité ou non avec l'eau en recensant les différents types de forces intermoléculaires qui interviennent.

3) Viscosité d'un sirop

Pourquoi un sirop de grenadine sucré au glucose ou au fructose est-il beaucoup plus poisseux qu'un sirop « allégé » à l'aspartame ?

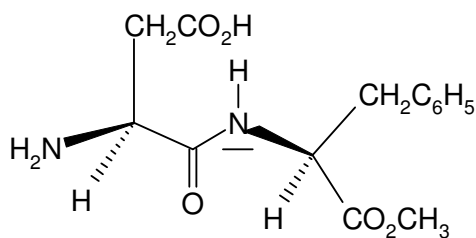


glucose



fructose

(formes linéaires)



aspartame

4) Les savons

Après avoir relu le chapitre de terminale sur la réaction de saponification (hydrolyse basique des esters), expliquer le mode d'action des savons.

PROBLÈMES

1 PROPRIÉTÉS ATOMIQUES DES HALOGÈNES

Les halogènes sont les éléments de la colonne n°17 du tableau périodique. Les quatre premiers d'entre eux (les seuls connus avant 1940) sont listés par ordre alphabétique dans le tableau ci-dessous, avec quelques-unes de leurs propriétés atomiques : énergie d'ionisation E_i , affinité électronique A_E et rayon covalent r .

élément A	E_i (eV)	A_E (eV)	r (pm)
brome Br	11,8	3,37	114
chlore Cl	13,0	3,62	99
fluor F	17,4	3,40	71
iode I	10,5	3,06	133

Données :

constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s ; vitesse de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8$ m·s⁻¹ ;

charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C ; nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

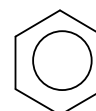
- 1) Qu'ont en commun les configurations électroniques des atomes de ces quatre éléments dans leur état fondamental ?
- 2) Rappeler la définition de l'énergie d'ionisation E_i .
En utilisant les valeurs d' E_i fournies, déterminer dans quelle ligne (période) du tableau se situe chacun des halogènes listés dans le tableau. Justifier soigneusement.
- 3) Dédurre des deux questions précédentes la configuration électronique complète de chacun des quatre éléments, puis leur numéro atomique. Préciser quels sont les électrons de cœur et les électrons de valence dans chaque cas.
- 4) Déterminer la longueur d'onde maximale du rayonnement permettant l'ionisation d'un atome d'iode isolé.
- 5) Donner la définition de l'affinité électronique A_E . Que peut-on dire de l'affinité électronique des halogènes par rapport à celle des autres éléments du tableau périodique ? Proposer une interprétation.
- 6) Comment est défini le rayon covalent r d'un élément ?
Proposer une interprétation qualitative pour l'évolution de rayon constatée dans la colonne étudiée ici.
- 7) Dans la colonne n°17, la plupart des classifications périodiques font figurer un cinquième élément à la suite des quatre précédents : l'astate, de symbole At. Déterminer la composition du noyau de l'isotope ^{210}At .
Pourquoi l'élément astate n'est-il jamais utilisé en chimie, à la différence des autres halogènes ?

2 INTRODUCTION À L'AROMATICITÉ

Le benzène

La structure du benzène (hydrocarbure de formule C_6H_6) a été déterminée en 1931 par diffraction des rayons X. Les six atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone régulier. Les longueurs de liaison entre atomes de carbone sont toutes égales à 0,140 nm intermédiaires entre une liaison simple (0,154 nm) et une liaison double (0,134 nm). Les six atomes d'hydrogène sont dans le même plan que les six atomes de carbone.

- 1) Écrire le benzène en représentation de Lewis. Commenter la longueur de la liaison carbone/carbone.
Justifier la notation de Robinson et Shortland ci-contre, parfois utilisée pour le cycle benzénique.



Cette conjugaison particulière des trois doublets « pi » tout autour du cycle confère au benzène une **stabilité particulière** et une géométrie **plane**. Le benzène est ainsi le représentant le plus connu de la famille des **aromatiques**.

Un hydrocarbure est aromatique s'il est monocyclique, plan et qu'il possède $4n + 2$ électrons délocalisables (c'est-à-dire un nombre impair de doublets, ici trois). Cette définition est connue sous le nom de **règle de Hückel**.

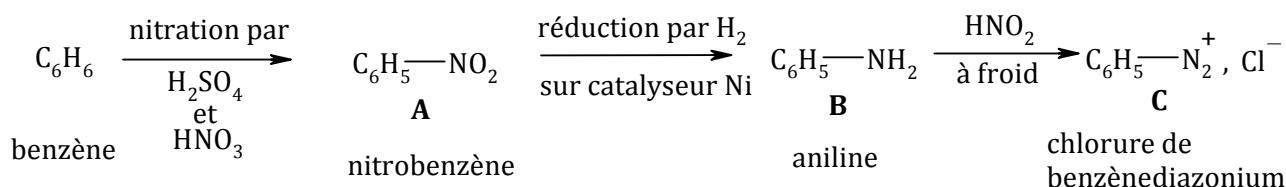
Le cyclopentadiène

- Écrire la structure de Lewis du cyclopentadiène (C_5H_6) constitué d'un cycle à cinq atomes de carbone. Les longueurs de liaison sont-elles identiques ? Ce composé est-il aromatique ?
- En arrachant un proton H^+ sur le carbone comportant les deux atomes d'hydrogène, on obtient la **base conjuguée** du cyclopentadiène : l'anion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$. Les longueurs de liaison sont-elles identiques dans cet ion ? Est-il aromatique ?

Quelques dérivés azotés du benzène

Les sels de benzènediazonium sont des composés organiques utilisés comme intermédiaires dans la synthèses de pigments.

Le chlorure de benzènediazonium peut être préparé à partir du benzène par la séquence suivante :

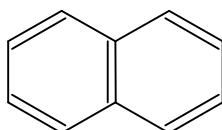


- Écrire les différents composés **A**, **B**, **C** selon Lewis.
- Étudier la géométrie autour de l'atome d'azote lié au cycle benzénique dans **A**, **B** et **C**.

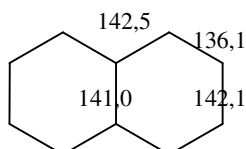
Le naphthalène

Certains systèmes polycycliques appartiennent également à la famille des aromatiques, c'est-à-dire sont plans et de stabilité particulière, en raison des électrons délocalisés sur tout le système. On étudie ici le cas du naphthalène, de formule brute $C_{10}H_8$.

Une structure de Lewis du naphthalène peut être représentée ci-dessous :



- Trouver deux formes mésomères sans séparation de charges qui participent aussi à la description de cette molécule.
- À l'aide de ces différentes structures de Lewis, interpréter les différences entre les longueurs de liaisons (en pm) mesurées expérimentalement :



3 ÉTUDE DU TANTALE

Le tantale est un métal brillant et argenté, d'une très grande dureté qui résiste bien à la corrosion. Les industries chimique et nucléaire s'en servent surtout pour fabriquer de l'équipement industriel. Les fours à haute température, le filament des ampoules électriques et certains instruments tranchants contiennent tous du tantale à cause de sa faible réactivité.

L'organisme tolère très bien ce métal en raison de sa nature très inerte. C'est d'ailleurs à ce « comportement » très conciliant qu'on doit son utilisation dans les sutures et les plaques crâniennes,

en chirurgie. L'oxyde de tantale est utilisé pour fabriquer un verre à indice de réfraction élevé pour les lentilles d'appareils photo notamment.

Le tantale a pour numéro atomique $Z = 73$. Il a été découvert en 1802 dans un minerai de Finlande par le chimiste et minéralogiste Anders Gustaf Ekeberg, à Uppsala en Suède. Plus tard, il est apparu que le tantale découvert par Ekeberg était en réalité constitué de deux éléments : le tantale et le niobium (ainsi appelé par référence à la fille du roi Tantale, Niobe).

Il existe deux isotopes naturels du tantale, le premier de masse molaire $179,947 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0,012 %), l'autre de masse molaire $180,947 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (99,988%).

L'atome

- 1) Donner la composition du noyau de l'isotope majoritaire du tantale.
- 2) Quelle est la masse molaire du mélange isotopique naturel ?
- 3) Établir la configuration électronique du tantale dans son état fondamental.
- 4) Localiser le tantale dans la classification périodique (période, colonne). Bien justifier.
- 5) Le niobium (symbole Nb) a pour numéro atomique $Z = 41$. Comment justifier simplement que tantale et niobium ont longtemps été confondus ?
- 6) Quels sont les électrons de valence du tantale ? Combien l'atome de tantale possède-t-il d'électrons célibataires ? Justifier.
- 7) Donner le nom et la valeur des nombres quantiques caractérisant les orbitales de valence du tantale.

Les ions et les composés du tantale

Le tantale peut notamment donner un ion tantale (I) en perdant un électron de valence.

- 8) Donner la configuration électroniques de l'ion Ta^+ .
- 9) La valeur expérimentale de l'énergie de première ionisation est de $761 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En déduire la longueur d'onde maximale du photon capable d'ioniser le tantale.

Il existe de très nombreux composés du tantale, parmi lesquels TaO , TaBr_3 , Ta_2O_5 , TaFO_2 ou $[\text{TaF}_7]^{2-}$.

- 10) Dans ces composés la liaison chimique est-elle a priori de nature covalente ou ionique ?
- 11) Déterminer l'ion du tantale présent dans chacun de ces cinq composés.
- 12) Quel est l'ion le plus stable a priori pour le tantale ?

Le métal

- 13) Le tantale n'est pas un métal noble. Qu'est ce qu'un métal noble ? Citer deux exemples de métaux nobles.
- 14) Citer les principales propriétés des métaux.

Le tantale métallique est presque insensible aux attaques chimiques et il est seulement attaqué par des solutions concentrées d'acide fluorhydrique HF pour donner des ions $[\text{TaF}_7]^{2-}$. En effet, si l'on place du tantale fraîchement décapé dans un tube à essai et que l'on ajoute de l'acide fluorhydrique concentré, on observe un fort dégagement gazeux, une élévation de la température et la disparition du tantale. Le gaz obtenu est le même que celui libéré lors de la réaction du sodium métallique sur l'eau.

- 15) Pourquoi est-il nécessaire de décaper le métal avant d'effectuer la réaction ?
- 16) Écrire l'équation de la réaction entre le tantale et l'acide fluorhydrique.
- 17) Écrire l'équation de la réaction entre l'eau et le sodium. Quels sont les précautions à observer pour le stockage et la manipulation du sodium métallique ?
- 18) Concernant les deux réactions précédentes, de quel type de réaction s'agit-il ? Comparer la réactivité du sodium et du tantale.

Données

nombre d'Avogadro : $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

vitesse de la lumière : $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

4 LA LEVURE CHIMIQUE

Voici la composition figurant sur un sachet d'une levure chimique commerciale :

- pyrophosphate de sodium ;
- bicarbonate de sodium ;
- farine de froment.

Le bicarbonate de sodium, nom courant de l'hydrogénocarbonate de sodium, de formule NaHCO_3 , est l'**agent levant**.

Le pyrophosphate de sodium est appelé l'**auxiliaire acide** de la levure. Sa formule chimique est $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Une petite quantité de farine est ajoutée à la levure en raison du pouvoir **hygroscopique** de l'amidon.

L'élément sodium

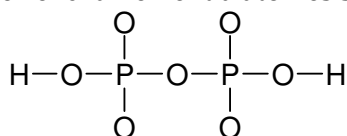
- 1) Écrire la configuration électronique d'un atome de sodium ($Z = 11$) dans son état fondamental. Donner la position du sodium dans le tableau périodique en justifiant la réponse. À quelle famille d'éléments appartient-il ?
- 2) Décrire le corps simple sodium. Ce corps est-il présent dans la levure chimique ?..
- 3) De quelle forme du sodium s'agit-il dans les constituants de la levure ? En déduire la formule de l'ion bicarbonate et de l'anion présent dans $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (on appellera cet anion l'ion pyrophosphate acide).

L'ion bicarbonate

- 4) L'ion bicarbonate est une espèce amphotère. Rappeler ce que cela signifie.
- 5) Quelle est la formule brute de la **base conjuguée** de l'ion bicarbonate et comment nomme-t-on cet ion ? L'écrire selon Lewis et déterminer sa géométrie par la méthode VSEPR. Comparer les longueurs de liaison et les angles.
- 6) Donner la ou les structures de Lewis de l'ion bicarbonate et déterminer sa géométrie par la méthode VSEPR. Comparer les longueurs de liaison et les angles.
- 7) Montrer que l'**acide conjugué** de l'ion bicarbonate n'est autre que la forme hydratée d'un oxyde bien connu dont on donnera la formule. Quelle est la nature de la liaison chimique dans cet oxyde ?

L'ion pyrophosphate acide

- 8) L'élément phosphore est situé juste sous l'azote dans la classification périodique des éléments. En déduire la configuration électronique du phosphore, son numéro atomique et son nombre d'électrons de valence.
- 9) L'ion pyrophosphate acide possède l'enchaînement d'atomes suivant :



Écrire les différentes formes mésomères représentatives de cet ion.

Déterminer la géométrie autour de l'atome de phosphore et comparer les longueurs de liaison et les angles.

Déterminer la géométrie autour de l'atome d'oxygène central.

Le principe de la levure chimique

- 10) Écrire l'équilibre acido-basique qui s'établit entre l'ion pyrophosphate acide et l'ion bicarbonate en solution aqueuse. Calculer la constante K de cet équilibre.
- 11) Expliquer le principe de la levure chimique : pourquoi les gâteaux lèvent-ils ?
- 12) Pourquoi y a-t-il un peu de farine dans le sachet de levure chimique commercial ?

Données

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}/\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}) = 6,7$$

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$$