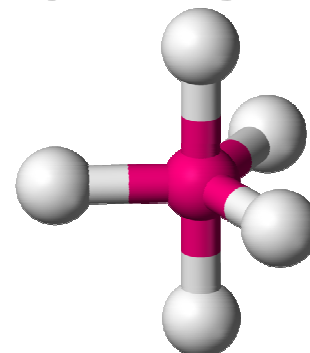


ATOMES ET MOLÉCULES



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

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 . Quelques énergies de liaisons entre atomes d'halogènes ou entre halogène et hydrogène sont également fournies.

élément A	E_i (eV)	A_E (eV)	r (pm)	D_{A-A} (kJ·mol ⁻¹)	D_{H-A} (kJ·mol ⁻¹)
brome Br	11,8	3,37	114	193	366
chlore Cl	13,0	3,62	99	243	432
fluor F	17,4	3,40	71	159	570
iode I	10,5	3,06	133	151	298

Données :

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

Propriétés atomiques

- 1) Qu'ont en commun les configurations électroniques des atomes de ces quatre éléments dans leur état fondamental, sachant qu'ils appartiennent à la colonne n°17 ?
- 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.
- 3) Déduire 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) 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.

L'astate

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.

- 5) Déterminer la composition du noyau de l'isotope ²¹⁰At.
- 6) Quel rayon peut-on approximativement prévoir pour l'atome d'astate ?
- 7) Pourquoi l'élément astate n'est-il jamais utilisé en chimie, à la différence des autres halogènes ?

Le concept d'électronégativité

- 8) Donner la définition qualitative de l'électronégativité d'un élément chimique.
- 9) D'après les positions des quatre halogènes dans le tableau périodique (déterminées précédemment), 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 $k_P = 1$ eV⁻¹.

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

- 10) Pour quelle raison est-il raisonnable de poser que l'électronégativité des halogènes est supérieure à celle de l'hydrogène ?

- 11) Calculer les électronégativités du chlore et du brome.
- 12) En déduire la valeur de l'énergie de liaison dans la molécule BrCl. Comparer à la valeur expérimentale $D_{\text{Br-Cl}} = 218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'échelle de Mulliken

- 13) 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 :

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

- 14) 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.
- 15) Commenter la disposition des points. La corrélation des deux échelles par une relation affine est-elle pertinente ?
- 16) Déterminer les meilleures valeurs possibles pour a et b .
- 17) 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'hydrure de sodium NaH est une structure franchement ionique, MgH_2 (l'hydrure de magnésium) a un caractère ionique moins marqué et l'hydrure d'aluminium AlH_3 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 SO_2 et SO_3 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.

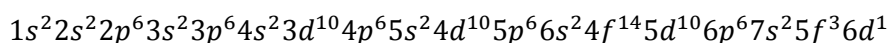
13 LES ÉLÉMENTS DE LA DEUXIÈME PÉRIODE

- 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 :

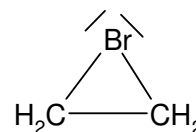
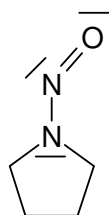
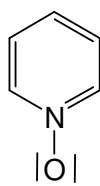
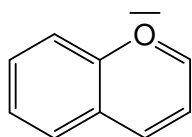
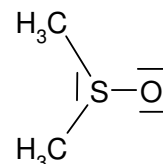
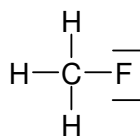
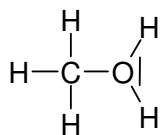
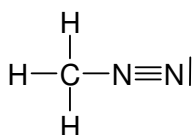
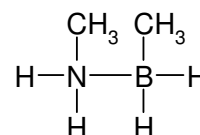
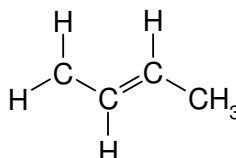
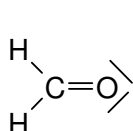
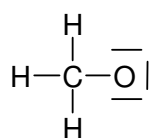


- 1) Quelle est la règle de remplissage que ne respecte pas cette configuration ?
- 2) Dans quel bloc du tableau périodique trouve-t-on l'uranium ?
- 3) L'uranium est-il un métal ou un non métal ?
- 4) Un élément est au degré d'oxydation $+x$ (où x s'écrit en chiffres romains) lorsqu'il semble avoir 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.

Ne pas oublier d'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 , N_2O_4 , NO_2^+ , NO_2^- , 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) Les molécules H_2O et F_2O sont toutes deux des molécules coudées, dont les angles sont respectivement de $104,5^\circ$ et 103° . Interpréter.
- 2) La molécule SF_4 présente des angles de valence $\alpha = \widehat{\text{F}_{\text{ax}}\text{S}\text{F}_{\text{ax}}}$ et $\beta = \widehat{\text{F}_{\text{eq}}\text{S}\text{F}_{\text{eq}}}$ 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 $\mu = 1,86 \text{ D}$, 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

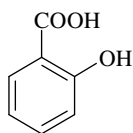
1) Températures de fusion ou d'ébullition

Interpréter les observations suivantes :

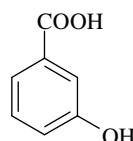
- a) À 25°C sous pression atmosphérique, le difluor et le dichlore sont des gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide.
- b) La température d'ébullition des alcanes linéaires augmente avec le nombre d'atomes de carbone, comme le montre ce tableau :

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

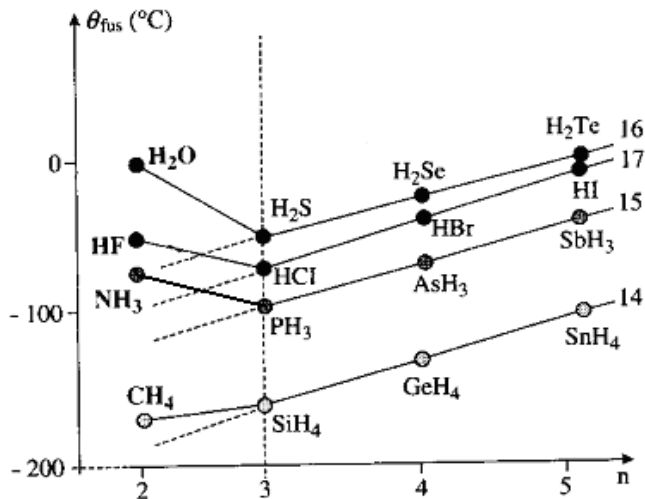
- c) La température d'ébullition baisse avec la ramification : $T_{eb} = 36^\circ\text{C}$ pour le pentane ; $T_{eb} = 30^\circ\text{C}$ pour le méthylbutane ; $T_{eb} = 9^\circ\text{C}$ pour le diméthylpropane.
- d) Le (*E*)-1,2-dichloroéthène bout à 40°C , alors que son diastéro-isomère (*Z*) bout 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

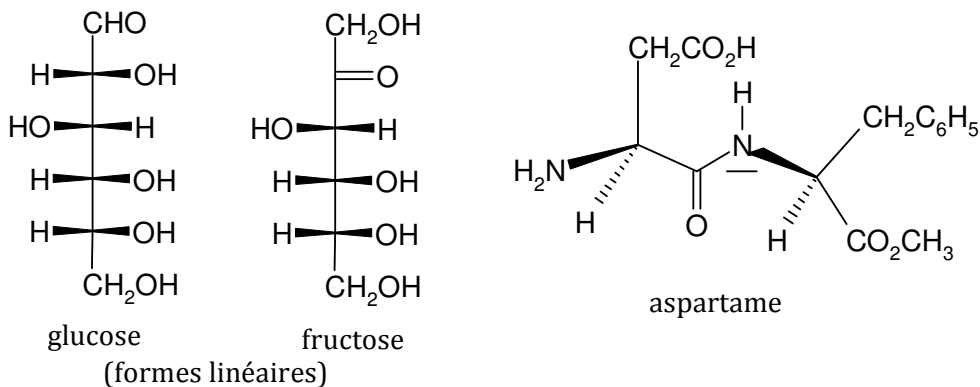
L'eau est miscible avec le méthanol, l'éthanol, la méthanimine, l'éthanamine, l'acide acétique (éthanoïque), l'acétone (propanone)... mais pas (ou peu) avec le pentane, l'éther ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), le tétrachlorométhane, le dichlorométhane...

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, au fructose et au saccharose (dimère de glucose et de fructose) est-il beaucoup plus poisseux qu'un sirop « allégé » à l'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 ÉTUDE DU GERMANIUM (ET DE SES VOISINS...)

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

Le germanium a été isolé pour la première fois par le chimiste Clemens Winkler en 1886 à Freiberg, en Allemagne. À l'état de corps simple, le germanium est un solide métalloïde, blanc argenté, cassant. Il est utilisé notamment dans les transistors et dans certains verres en raison de sa transparence à l'infrarouge.

La configuration électronique du germanium dans l'état fondamental est : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$.

- 1) Déterminer le numéro atomique du germanium à partir de la configuration électronique en expliquant.
- 2) Localiser le germanium dans le tableau périodique (numéro de ligne et numéro de colonne). Justifier soigneusement.
- 3) Quels sont les électrons valence du germanium ?
- 4) Combien l'atome de germanium possède-t-il d'électrons célibataires ? Justifier. Quels sont les quadruplets de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) que peuvent posséder ces électrons célibataires ?
- 5) Pour la préparation du germanium à partir de ses différents minerais, on synthétise notamment du chlorure de germanium GeCl_4 . Donner le schéma de Lewis de GeCl_4 .

L'existence et les principales propriétés du germanium avaient été prédites en 1871 par le chimiste russe Dimitri Mendeleïev. Il avait même laissé une case vide dans sa classification pour cet élément, qu'il avait appelé « ékasilicium » pour rappeler que cet élément encore inconnu avait sa place juste sous le silicium.

- 6) Quelle est en conséquence la configuration électronique du silicium ? Expliquer le raisonnement.

Dans la classification périodique, le gallium Ga est juste à gauche du germanium Ge et l'étain Sn juste en-dessous de Ge. On donne ci-après, dans le désordre, les valeurs des énergies de 4^{ème} ionisation de ces trois éléments :

$3930 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $4410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $6200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 7) Donner la définition précise de l'énergie de 4^{ème} ionisation d'un élément.
- 8) Attribuer à chaque élément Ga, Ge et Sn son énergie de 4^{ème} ionisation. Justifier.
- 9) Convertir l'énergie de 4^{ème} ionisation du germanium en électronvolts.
- 10) Calculer la longueur d'onde du rayonnement lumineux permettant de provoquer a priori la 4^{ème} ionisation de Ge. Dans quel domaine du spectre électromagnétique se situe cette lumière ?

2 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 électronique 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 : $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

3 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

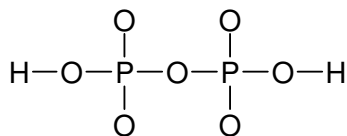
- 1) Écrire la configuration électronique d'un atome de sodium ($Z = 11$) dans son état fondamental. Donner la position du sodium dans le tableau périodique en justifiant la réponse. À quelle famille d'éléments appartient-il ?
- 2) Décrire le corps simple sodium. Ce corps est-il présent dans la levure 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

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

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

4 ALCOOLS...

Les alcools sont des composés organiques possédant le groupe caractéristique hydroxyle OH.

De très nombreux alcools existent à l'état naturel, le plus connu d'entre eux étant l'éthanol, de formule brute C_2H_6O . On le trouve dans les boissons « alcoolisées » et il est bien connu pour ses effets dépresseurs pour le système nerveux central... s'il n'est pas consommé avec modération !

L'éthanol

- 1) Écrire la formule de Lewis de la molécule d'éthanol.
- 2) Déterminer si l'éthanol est une molécule polaire ou non, en expliquant le raisonnement.
- 3) Le méthoxyméthane est un éther-oxyde de formule semi-développée : $CH_3 - O - CH_3$. Quelle relation d'isomérie y a-t-il entre l'éthanol et le méthoxyméthane ?

On donne les températures d'ébullition de composés de masses molaires voisines ou identiques :

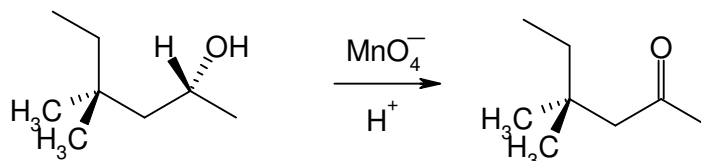
	propane	méthoxyméthane	éthanol
température d'ébullition	$-42^\circ C$	$-23^\circ C$	$+78^\circ C$

- 4) Interpréter l'évolution des températures d'ébullition dans ce tableau, en précisant bien la nature des forces intermoléculaires qui interviennent.

Oxydation des alcools

Les alcools primaires ou secondaires peuvent être oxydés par des oxydants minéraux divers.

On peut citer le permanganate de potassium K^+ , MnO_4^- en milieu aqueux acide, qui permet, par exemple, de transformer un alcool secondaire en cétone :

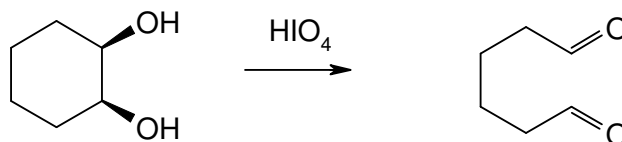


- 5) Le manganèse a pour numéro atomique $Z = 25$. En déduire la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental, et préciser quels sont ses électrons de valence.
- 6) Écrire l'ion permanganate MnO_4^- selon la méthode de Lewis.
- 7) Étudier la géométrie de l'ion permanganate avec la méthode VSEPR. Comparer les longueurs de liaison $Mn - O$ et les angles $\overline{O}Mn\overline{O}$.

L'ion permanganate est un oxydant efficace, mais il est peu sélectif.

On connaît de très nombreux autres oxydants des alcools adaptés à la transformation souhaitée.

Par exemple, pour oxyder les diols en aldéhydes, en obtenant une coupure de la liaison carbone-carbone, on peut utiliser de l'acide periodique HIO_4 , c'est la réaction de Malaprade :

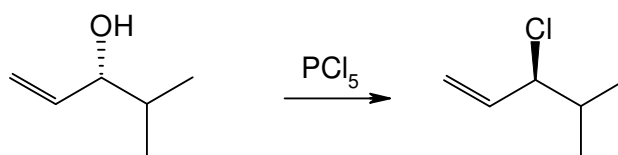


- 8) Écrire l'acide periodique HIO_4 selon Lewis.
- 9) Comparer la géométrie de l'acide periodique à celle de l'ion permanganate. Les conclusions sur les longueurs et les angles sont-elles les mêmes qu'à la question 7 ? Expliquer.

Transformation d'un alcool en chloroalcane

De nombreux corps composés du phosphore et du chlore sont connus : PCl_5 , PCl_4^- , PCl_3 ...

Le pentachlorure de phosphore PCl_5 permet de substituer la fonction alcool par un atome de chlore. Lorsque l'atome portant la fonction alcool est asymétrique, il se produit une inversion de configuration, ce qu'on peut mettre en évidence dans la réaction suivante :



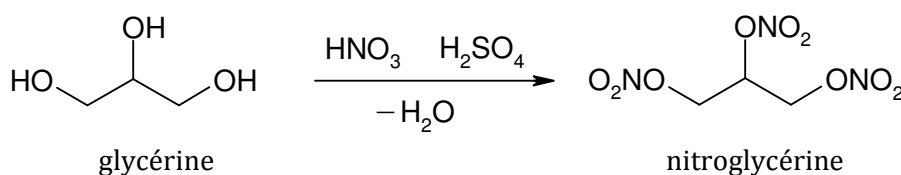
On rappelle que le phosphore et le chlore sont des éléments de la troisième période de la classification périodique, possédant respectivement 5 et 7 électrons de valence.

- 10) Montrer que PCl_5 et PCl_4^- ont tous deux une géométrie *dérivée* de la bipyramide à base triangulaire.
- 11) Dessiner la molécule PCl_5 et indiquer la valeur en degrés des angles $\widehat{\text{ClPCl}}$ sur le dessin.
- 12) Comparer les longueurs de liaison P – Cl dans cette molécule.
- 13) En fonction de la position du doublet non liant dans la bipyramide, montrer que l'on peut a priori envisager deux stéréo-isomères de l'ion PCl_4^- . Les dessiner.
- 14) Seul le stéréo-isomère le plus stable parmi les deux précédents a été observé pour l'ion PCl_4^- : quel est ce stéréo-isomère ? Justifier.

Une fin explosive !..

La nitroglycérine fut préparée pour la première fois en 1846 par le chimiste italien A. Sobrero. Ce composé est particulièrement instable et peut exploser sous l'action d'un choc. Le suédois A. Nobel découvrit en 1866 qu'on pouvait stabiliser la nitroglycérine en la mélangeant à un sable siliceux d'origine naturelle : le Kieselguhr.

La nitroglycérine est obtenue par action d'un mélange d'acide nitrique et sulfurique sur un alcool, nommé couramment glycérine :



- 15) Développer le groupe R – ONO_2 en utilisant la méthode de Lewis. Comparer les longueurs des liaisons N – O.

Comme pour la plupart des explosifs, la dangerosité de la nitroglycérine vient du fait que sa décomposition brutale entraîne la libération d'une grande quantité de gaz...

