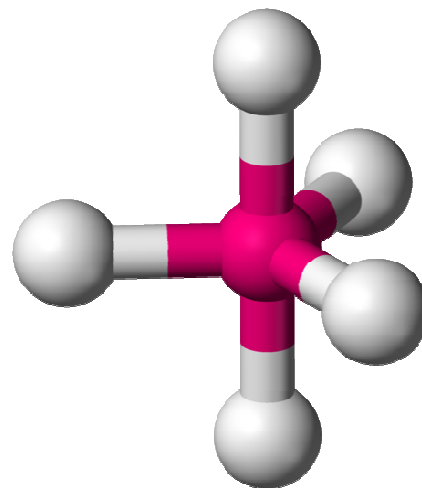


ATOMES ET MOLÉCULES



PLAN DU COURS

Chapitre 1 : La classification périodique des éléments

I À propos des atomes...

- 1) Bref historique : de Démocrite à Jean Perrin...
- 2) Le tableau historique de Mendeleïev (1869)
- 3) Constitution d'un atome
- 4) La mole et la masse molaire

II Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental

- 1) Les orbitales atomiques et les nombres quantiques
- 2) Les trois règles pour établir une configuration électronique

III Construction du tableau périodique moderne

IV Périodicité des propriétés atomiques

- 1) Énergie d'ionisation
- 2) Affinité électronique
- 3) Rayon atomique

Chapitre 2 : Périodicité des propriétés chimiques

I L'électronégativité

- 1) Définition
- 2) Échelles d'électronégativité

II Les corps simples

- 1) Métaux et non-métaux
- 2) Expériences d'oxydoréduction
- 3) Conclusion : périodicité des pouvoirs oxydant et réducteur dans le tableau périodique

III Quelques propriétés de corps composés

- 1) Caractère acide, basique ou amphotère des oxydes
- 2) Solubilité dans l'eau des halogénures et des oxydes
- 3) Conclusion : nature de la liaison chimique dans les corps composés

Chapitre 3 : Les molécules et leurs interactions

I Écriture de Lewis des molécules

- 1) Principes de base, règle de l'octet
- 2) Méthode d'écriture d'une structure de Lewis
- 3) La mésomérie : liaisons covalentes délocalisées
- 4) Extensions à la règle de l'octet

II Polarité des molécules

- 1) Moment dipolaire d'une liaison
- 2) Moment dipolaire d'une molécule

III Détermination de la géométrie des molécules par la méthode VSEPR

- 1) Principes de la théorie VSEPR
- 2) Méthode générale pour obtenir la géométrie d'une molécule
- 3) Déformations par rapport à la géométrie idéale

IV Les forces intermoléculaires

- 1) Les interactions de van der Waals
- 2) La liaison hydrogène
- 3) Conséquences sur quelques propriétés physiques

DOCUMENTS

Document 1 : La matière est constituée d'atomes

❖ Le fait atomique :

« Toutes les choses sont faites d'atomes – petites particules qui se déplacent en mouvement perpétuel, s'attirant mutuellement à petite distance les unes des autres et se repoussant lorsqu'on veut les faire se pénétrer. »

Richard Feynman

❖ Corps simple / corps composé

Lorsqu'un corps est constitué d'un seul type d'atomes (un seul **élément** chimique), on parle de **corps simple**.

Par exemple, un diamant est un corps simple car il n'est constitué que d'atomes de carbone.

De même, de l'or à 24 carats est de l'or pur ; c'est donc un corps simple.

Du gaz dioxygène isolé dans un flacon est également un corps simple.

Lorsqu'il y a des atomes différents, on parle de **corps composé**.

Ainsi, de l'eau est un corps composé d'oxygène et d'hydrogène. Elle est constituée de **molécules** H₂O.

Un cristal de sel de table est un corps composé de sodium et de chlore. On note NaCl sa formule chimique, mais il n'est pas constitué de molécules. C'est un solide **ionique**.

Pour séparer les éléments d'un corps composé, il faut réaliser une transformation *chimique*.

Ainsi, Lavoisier réalise la décomposition de l'eau en H₂ et O₂ en faisant passer de la vapeur d'eau sur une grille de fer chauffée au rouge (vers 700°C).

❖ Corps pur / mélange

Dans le paragraphe précédent, on a supposé implicitement que l'on parlait d'espèces chimiques bien définies. Les atomes y étaient liés par des liaisons chimiques fortes : covalente, ionique, métallique. Les proportions entre atomes sont fixées, ne peuvent varier continûment...

Dans ce cas on parle de **corps pur**.

Par opposition au corps pur, un **mélange** possède les caractéristiques suivantes :

- Les entités microscopiques le constituant sont séparables par des méthodes *physiques* (distillation, extraction liquide/liquide, chromatographie...).
- Sa composition peut varier continûment.

Ainsi, l'air sec est un mélange, dont la composition est : 78,1 % de N₂ ; 21,0 % de O₂ ; 0,9% d'argon... et des traces d'autres gaz. L'air contient en outre une proportion variable de vapeur d'eau (de 0 à 8%).

Le laiton, alliage de cuivre et de zinc, est un mélange d'atomes Cu et Zn dans des proportions variables.

La séparation des constituants d'un mélange conduit à des corps purs.

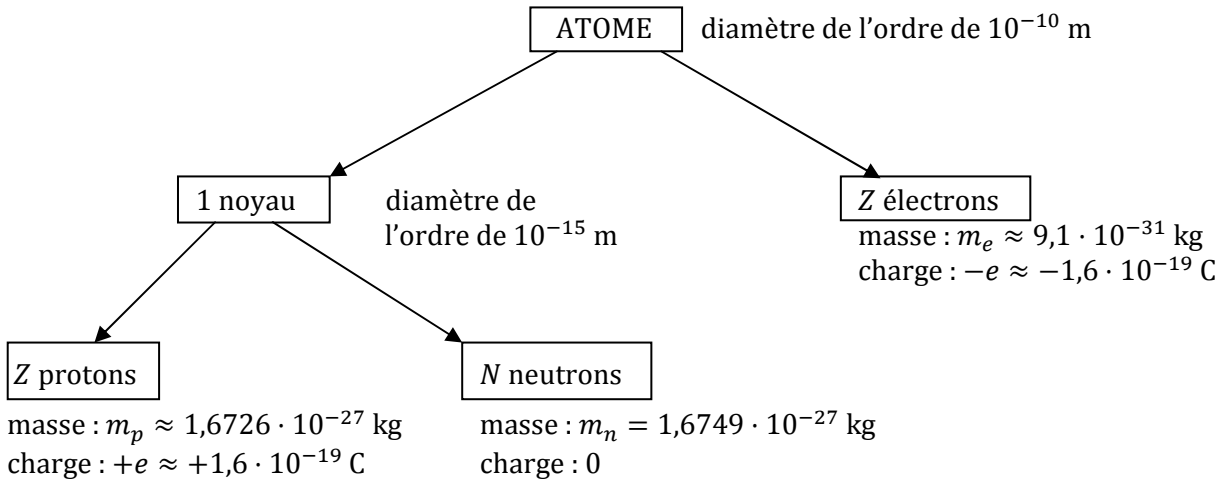
Document 2 : Le tableau historique de Mendeleïev (17 février 1869)

REIHEN	GRUPPE I — R ₂ O	GRUPPE II — RO	GRUPPE III — R ₂ O ₃	GRUPPE IV RH ₄ RO ₂	GRUPPE V RH ₃ R ₂ O ₅	GRUPPE VI RH ₂ RO ₃	GRUPPE VII RH R ₂ O ₇	GRUPPE VIII — RO ₄
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	? Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	? Di = 138	? Ce = 140	—	—	—	— — — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	? Er = 178	? La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	— — — — —

Les valeurs figurant dans le tableau sont les masses atomiques des éléments (en unités de masse atomique) figurant dans les « fiches » de Mendeleïev

Référence : La classification périodique des éléments, Depovere, De Boeck Université

Document 3 : Constitution d'un atome



On retiendra :

- les ordres de grandeur des diamètres de l'atome et de son noyau : on voit ainsi que **le cortège électronique occupe la quasi-totalité du volume de l'atome** ;
- les ordres de grandeurs des masses : $m_p \approx 10^{-27}$ kg ; $m_n \approx m_p$; $m_p \approx 2000 \times m_e$. On voit ainsi que **le noyau regroupe la quasi-totalité de la masse de l'atome** ;
- l'ordre de grandeur de la charge élémentaire ($e \approx 10^{-19}$ C) : l'atome est électriquement neutre, le noyau ayant une charge $+Ze$ et le nuage électronique étant constitué de Z électrons de charge $-e$.

Z est appelé nombre de charge ou **numéro atomique** : c'est le nombre de protons dans le noyau et d'électrons dans l'atome neutre : c'est donc **le paramètre essentiel quant à la réactivité chimique de l'atome**.

On appelle **élément chimique** la famille d'atomes ou d'ions comportant **le même numéro atomique**. À chaque élément chimique est associé un nom et un symbole.

Deux atomes dont les noyaux ont même numéro atomique Z mais un nombre de neutrons N différent sont appelés des **isotopes**. Ce sont des représentants du même élément chimique.

Le nombre total de nucléons (protons et neutrons), noté $A = Z + N$, est appelé **nombre de masse** d'un isotope et sert à le désigner.

Pour indiquer le numéro atomique Z et le nombre de masse A d'un isotope de l'élément Y , on utilise la notation ${}^A_Z Y$.

Exemples :

élément	isotopes stables	Abondance naturelle moyenne (%)
hydrogène	${}^1_1\text{H}$	99,9885
	${}^2_1\text{H}$	0,0115
carbone	${}^{12}_6\text{C}$	98,93
	${}^{13}_6\text{C}$	1,07
oxygène	${}^{16}_8\text{O}$	99,757
	${}^{17}_8\text{O}$	0,038
	${}^{18}_8\text{O}$	0,205
chlore	${}^{35}_{17}\text{Cl}$	75,78
	${}^{37}_{17}\text{Cl}$	24,22

Document 4 : La mole et la masse molaire

❖ Définition :

La mole est un nombre d'entités égal au nombre d'atomes contenus dans un échantillon d'exactly 12 g de carbone 12.

Ce nombre est appelé nombre d'Avogadro.

❖ Valeur du nombre d'Avogadro

Le nombre d'Avogadro est un nombre déterminé expérimentalement, dont on ne connaît à ce jour avec certitude que 7 chiffres significatifs :

$$N_a = 6,022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

❖ Comme proton et neutron ont sensiblement la même masse, la masse d'un isotope est approximativement proportionnelle à son nombre de nucléons.

La définition de la mole (12 g pour une mole d'un isotope ayant 12 nucléons), impose donc directement que la masse d'une mole d'un isotope à A nucléons est de A g :

$$M(^A\text{X}) \approx A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

❖ Validité de l'approximation

La relation précédente n'est qu'une approximation, car proton et neutron n'ont pas rigoureusement la même masse, et car il y a aussi le problème de la masse des électrons, et le défaut de masse du noyau (voir cours de physique nucléaire). Ces deux paramètres ne sont pas non plus rigoureusement proportionnels au nombre de nucléons, mais leur contribution reste faible...

L'isotope pour lequel l'approximation $M(^A\text{X}) \approx A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est la moins bonne est l'hydrogène 1. En effet, dans ce cas, il n'y a qu'un proton, pas de défaut de masse...

On mesure ainsi :

$$M(^1\text{H}) \approx 1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \dots \text{ soit un écart de } 0,8\% \text{ par rapport à l'approximation} \dots$$

Autres exemples :

$$M(^4\text{He}) \approx 4,003 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (écart } 0,08\%)$$

$$M(^{16}\text{O}) \approx 15,995 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (écart } 0,03\%)$$

$$M(^{56}\text{Fe}) \approx 55,935 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (écart } 0,12\%)$$

$$M(^{238}\text{U}) \approx 238,051 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (écart } 0,02\%) \dots$$

L'approximation $M(^A\text{X}) \approx A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est donc excellente. On retiendra pour simplifier qu'on peut l'utiliser avec confiance jusqu'à trois chiffres significatifs (précision de l'ordre de 0,1%).

❖ Masse molaire d'un élément

La masse molaire d'un élément est la moyenne de la masse molaire de ses isotopes pondérée par leur abondance naturelle.

Exemple : masse molaire du chlore (abondances lues dans le tableau du document précédent)

$$M(\text{Cl}) = \frac{75,78}{100} M(^{35}\text{Cl}) + \frac{24,22}{100} M(^{37}\text{Cl}) = 0,7578 \times 35,0 + 0,2422 \times 37,0 = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Document 5 : Les orbitales atomiques (OA) et les nombres quantiques

❖ Une **orbitale atomique** (OA) est une fonction mathématique susceptible de décrire un électron dans un atome en physique quantique.

L'électron peut se trouver dans différents états dans un atome, chaque état étant caractérisé par une énergie, un moment cinétique (propriété de rotation), une distance moyenne au noyau plus ou moins grande...

À chacun de ses états correspond une orbitale atomique pour le décrire.

Les orbitales atomiques sont étiquetées par trois **nombres quantiques**, notés n, ℓ, m_ℓ .

Ces nombres doivent être bien connus, car ils permettent de déduire le nombre d'OA possibles, c'est-à-dire le nombre d'états différents accessibles à un électron dans un atome.

❖ **Le nombre quantique principal n**

- Le nombre quantique principal, noté n , est un entier naturel non nul ($n \in \mathbb{N}_+^*$) : $n = 1, 2, 3 \dots$
- Dans un atome donné, une OA de n plus élevé décrit un électron plus éloigné du noyau.
- On dit souvent que n numérote la **couche** dans laquelle se trouve l'électron. Il existe une nomenclature (peu utilisée) pour désigner ces valeurs de n :

K, L, M... pour respectivement $n = 1, 2, 3 \dots$

- Pour l'atome d'hydrogène (électron unique), et pour cet atome seulement, ce nombre suffit à lui seul pour connaître l'énergie de l'électron, par la formule : $E_n = -\frac{A}{n^2}$, avec $A = 13,6 \text{ eV}$.

Rappel sur l'unité « électronvolt » :

$$1 \text{ eV} = 1 \times e \times (1 \text{ V}) = (1,60 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (1 \text{ V}) = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

❖ **Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) ℓ**

- Le nombre quantique secondaire, ou azimutal, noté ℓ , est un entier naturel ($\ell \in \mathbb{N}$), tel que $0 \leq \ell \leq (n - 1)$.
- On dit souvent que ℓ numérote la **sous-couche** dans laquelle se trouve l'électron. Il existe une nomenclature à **connaître impérativement** pour désigner ces sous-couches :

$s, p, d, f, g \dots$ pour respectivement $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

❖ **Le nombre quantique magnétique m_ℓ**

Le nombre quantique magnétique, noté m_ℓ est un entier relatif ($m_\ell \in \mathbb{Z}$), tel que $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$. Pour chaque valeur de ℓ , il existe donc $2\ell + 1$ valeurs possibles de m_ℓ .

❖ Nomenclature d'une OA

Les caractéristiques les plus importantes de l'électron étant contenues dans les nombres n et ℓ , une orbitale atomique est désignée en accolant la **valeur** de n à la **lettre** de nomenclature correspondant à la valeur de ℓ .

Ainsi, une orbitale pour laquelle $n = 1$ et $\ell = 0$ est appelée **orbitale 1s** ;
une orbitale de nombres quantiques $n = 2$ et $\ell = 1$ est une **orbitale 2p**...

En plus des trois nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ caractérisant une OA, tout électron possède un quatrième nombre quantique caractérisant son spin (propriété quantique de rotation propre) :

❖ **Le nombre quantique de spin m_s**

Le nombre quantique de spin, noté m_s est un nombre caractérisant l'orientation du spin de l'électron. On retiendra que m_s peut prendre 2 valeurs : $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Document 6 : Les règles pour établir la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental

Règle n°1 : Le principe de Pauli

Énoncé : Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

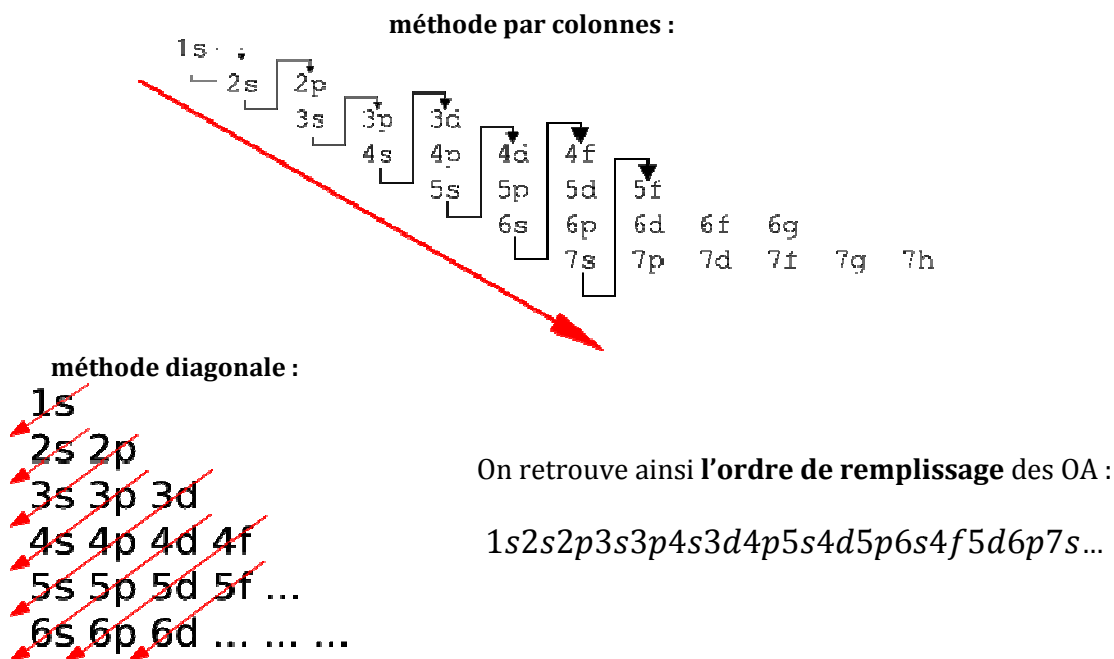
Corollaire : Une OA ne peut décrire que deux électrons au maximum, et dans ce cas leurs spins sont opposés.

Le principe de Pauli est un **principe fondateur de la physique quantique**, auquel aucune configuration électronique ne peut déroger.

Règle n°2 : La règle de Klechkowski

Énoncé : Les OA se remplissent dans l'ordre croissant de $n + \ell$ et, en cas d'égalité, par ordre croissant de n .

Pour appliquer aisément cette règle, il existe des méthodes graphiques pour retrouver rapidement l'ordre de remplissage qu'elle engendre.



Remarque : comme souvent, une règle comporte quelques exceptions ! Voir document : « Les exceptions à la règle de Klechkowski »

Règle n°3 : La règle de Hund

Énoncé : Lorsque plusieurs OA de même énergie sont disponibles, les électrons occupent d'abord le **maximum d'OA avec leurs spins parallèles** avant de s'apparier.

L'expression « à spins parallèles » est à comprendre comme : « avec la même valeur du nombre quantique m_s ».

Document 7 : Structure du tableau périodique

18							
17							
16							
15							
14							
13							
12							
11							
10							
9							
8							
7							
6							
5							
4							
3							
2							
1							

Document 8 : Le tableau périodique des éléments

bloc <i>d</i>													bloc <i>p</i>						18
1	2											13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	2	3	4	5	6	7	8	9											

Document 9 : Les principes de construction du tableau périodique

Les deux principes fondateurs :

1) Les éléments sont classés par numéro atomique **Z** croissant.

2) On place dans une même colonne les éléments de propriétés chimiques semblables (constitution de familles), ayant **le même nombre d'électrons de valence** et une configuration électronique externe identique (sauf exception à la règle de Klechkowski).

❖ Les différentes colonnes se structurent en **blocs** selon le type *s*, *p*, *d* ou *f* de la dernière sous-couche à être remplie.

Cette structuration est rendue possible par la périodicité du remplissage que prévoit la règle de Klechkowski.

Par exemple, on remarque dans le tableau de Klechkowski qu'on entame toujours une nouvelle couche par une OA de type *s* après avoir terminé une OA de type *p* de la couche précédente (sauf pour le passage à la deuxième ligne).

Ainsi, les deux premières colonnes font partie du **bloc s**, et les six dernières du **bloc p**.

Les blocs *s* et *p* sont appelés **blocs principaux**. Pour les éléments de ces blocs, les électrons ***ns* et *np*** sont les **électrons de valence**.

❖ Selon les recommandations de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), les colonnes sont numérotées de **1 à 18**. Colonnes 1 et 2 pour le bloc *s* et 13 à 18 pour le bloc *p*, les colonnes 3 à 12 étant réservées pour le bloc *d*, qui n'apparaît qu'à partir de la 4^{ème} ligne.

Le bloc *f* n'apparaissant qu'à partir de la 6^{ème} période, on convient de le mettre à part dans le tableau (sa place devrait être entre les colonnes 2 et 3).

❖ Des éléments d'une même colonne ont des propriétés chimiques très voisines. Ils constituent des **familles** d'éléments chimiques.

Il faut connaître le nom des familles les plus importantes :

Colonne n°1 (sauf H) : lithium, sodium, potassium,... : les **métaux alcalins**

Colonne n°2 : calcium, magnésium,... : les **métaux alcalino-terreux**

Colonne n°17 : fluor, chlore, brome, iode : les **halogènes**

Colonne n°18 : hélium, néon, argon, krypton, xénon : les **gaz rares** (ou gaz nobles)

Les blocs *d* (colonnes 3 à 12) et *f* (non numérotées) sont les **blocs de transition**. Tous les éléments qu'ils contiennent sont des métaux. Les éléments du bloc *f* sont également appelés les **terres rares** (lanthanides pour la période 6, actinides pour la période 7).

❖ Une ligne du tableau est également appelée une **période**. Pour $n \geq 2$, elle rassemble tous les éléments X ayant en commun la partie de la configuration électronique correspondant au gaz rare qui précède cette période :

Deuxième période : X : $1s^2 2s^{\dots}$...
[He]

Période $n \geq 3$: X : $1s^2 \dots (n-1)p^6$ ns^{\dots} ...
gaz rare ns^{\dots} ...
précédent électrons
[GR] externes

Document 10 : Les exceptions à la règle de Klechkowski

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1																			
2																			
3						*					*								
4						²⁴ Cr 3d ⁵ 4s ¹					²⁹ Cu 3d ¹⁰ 4s ¹								
5					⁴¹ Nb 4d ⁵ 5s ¹	⁴² Mo 4d ⁵ 5s ¹	⁴³ Tc 4d ⁵ 5s ¹	⁴⁴ Ru 4d ⁵ 5s ¹	⁴⁵ Rh 4d ⁸ 5s ¹	⁴⁶ Pd 4d ¹⁰	⁴⁷ Ag 4d ¹⁰ 5s ¹								
6			*								⁷⁸ Pt 5d ⁹ 6s ¹	⁷⁹ Au 5d ¹⁰ 6s ¹							
-			♦															...	
	Bloc s			Bloc d										Bloc p					
												*							
	* Lanthanides		⁵⁷ La 5d ¹ 6s ²									* Gd 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²							
	♦ Actinides		⁸⁹ Ac 6d ¹ 7s ²	⁹⁰ Th 6d ² 7s ²	⁹¹ Pa 5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	⁹² U 5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	⁹³ Np 5f ⁶ 6d ¹ 7s ²					⁹⁶ Cm 5f ⁶ 6d ¹ 7s ²							
	Bloc f																		

(Référence : La classification périodique des éléments, Depovere, De Boeck Université)

Document 11 : Un tableau futuriste ?

1	1																	2
2	3	4													5		9	10
3	11	12													13		17	18
4	19	20									21			30	31		35	36
5	37	38									39			48	49		53	54
6	55	56					57	Lanthanides	70	71			80	81		85	86	
7	87	88					89	Actinides	102	103			112	113		117	118	
8	119	120	121	Octadécánides	138	139	Superactinides	152	153				162	163		167	168	
	Bloc s		Bloc g				Bloc f				Bloc d				Bloc p			

(Référence : La classification périodique des éléments, Depovere, De Boeck Université)

Document 12 : Énergie d'ionisation

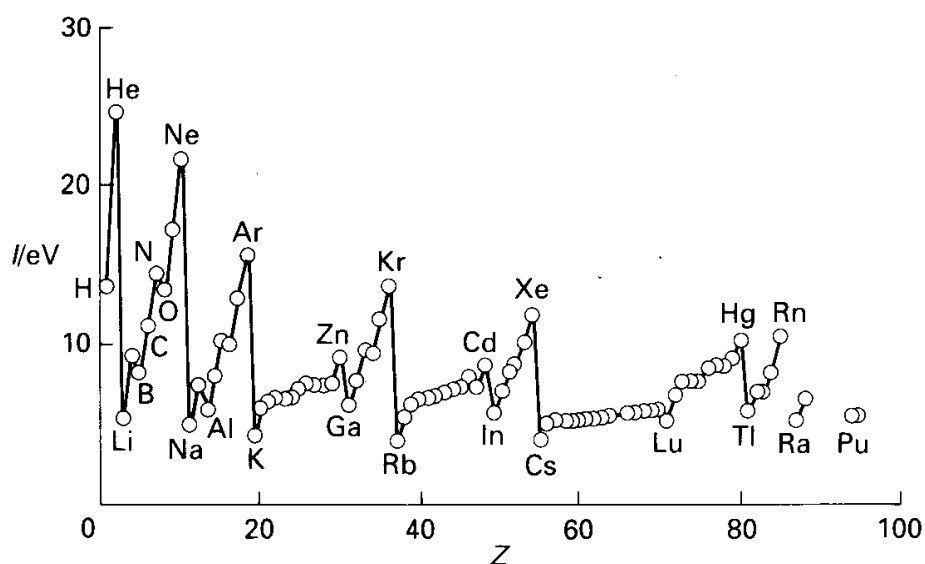
First and second (and some higher) ionization energies of the elements (in electronvolts*)

H 13.60							He 24.58 54.40
Li 5.39 75.62	Be 9.32 18.21 153.85	B 8.30 25.15 37.92 259.30	C 11.26	N 14.53	O 13.61	F 17.42	Ne 21.56
Na 5.14 47.29	Mg 7.64 15.03 80.12	Al 5.98 18.82 28.44 119.96	Si 8.15	P 10.48	S 10.36	Cl 13.01	Ar 15.76
K 4.34 31.81	Ca 6.11 11.87 51.21	Ga 6.00	Ge 8.13	As 9.81	Se 9.75	Br 11.84	Kr 14.00
Rb 4.18 27.5	Sr 5.69 11.03	In 5.79	Sn 7.34	Sb 8.64	Te 9.01	I 10.45	Xe 12.13
Cs 3.89 25.1	Ba 5.21 10.00	Tl 6.11	Pb 7.42	Bi 7.29	Po 8.43	At 10.75	Rn 10.74
	Ra 5.28 10.15						

*To convert to kJ mol^{-1} , multiply by 96.485.

Source: C. E. Moore, *Atomic energy levels*, NBS Circular 467, (1949–1958).

Périodicité de l'énergie d'ionisation



(Référence : *Inorganic Chemistry*, Shriver-Atkins-Langford, Oxford University Press)

Document 13 : Affinité électronique

Electron affinities of the main-group elements (in electronvolts*)

H 0.754							He -0.5
Li 0.618	Be -0.5	B 0.277	C 1.263	N -0.07	O 1.461 -8.75	F 3.399	Ne -1.2
Na 0.548	Mg -0.4	Al 0.441	Si 1.385	P 0.747	S 2.077 -5.51	Cl 3.617	Ar -1.0
K 0.502	Ca -0.3	Ga 0.30	Ge 1.2	As 0.81	Se 2.021	Br 3.365	Kr -1.0
Rb 0.486	Sr -0.3	In 0.3	Sn 1.2	Sb 1.07	Te 1.971	I 3.059	Xe -0.8

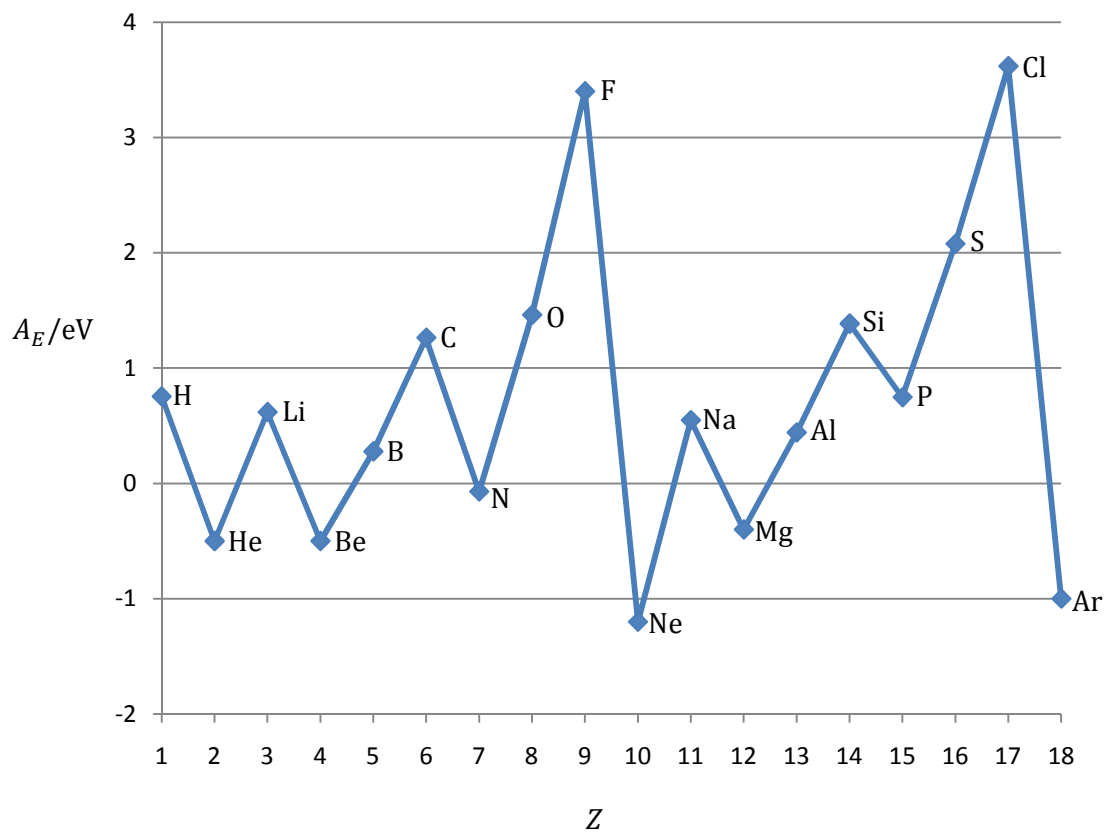
*To convert to kJ mol^{-1} , multiply by 96.485.

The first values refer to the formation of the ion X^- from the neutral atom X; the second value to the formation of X^{2-} from X^- .

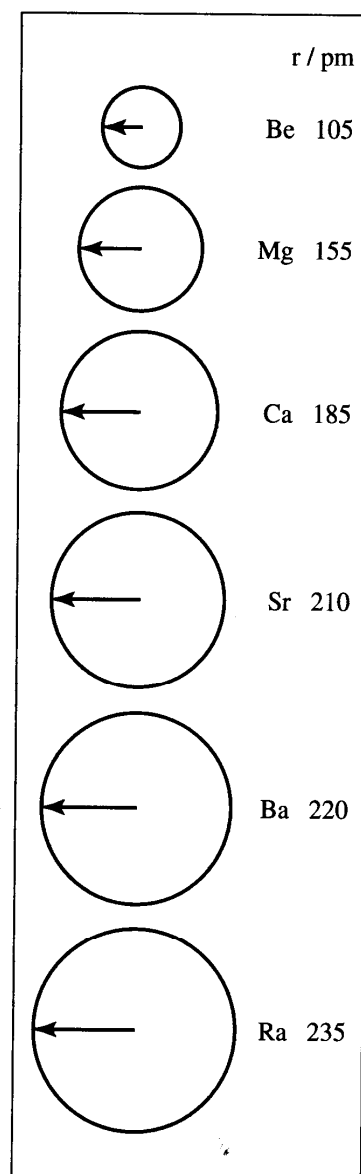
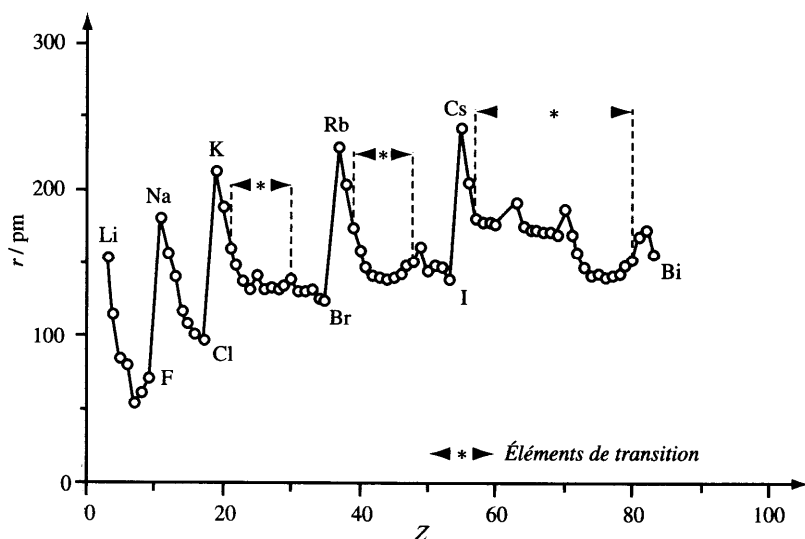
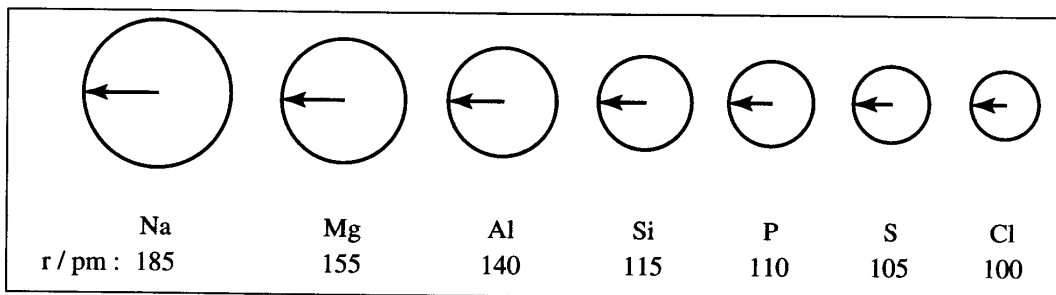
Source: H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 731 (1985).

(Référence : *Inorganic Chemistry, Shriver-Atkins-Langford, Oxford University Press*)

Périodicité de l'affinité électronique



Document 14 : Évolution du rayon atomique dans la classification périodique



(Référence : La classification périodique des éléments, Depovere, De Boeck Université)

Document 15 : Échelles d'électronégativité

❖ Définition :

L'électronégativité d'un atome est la capacité qu'a cet atome d'attirer à lui les électrons quand il est engagé dans une liaison chimique avec un autre atome.

Ceci définition n'est que conceptuelle. Afin de comparer facilement entre eux les différents éléments du tableau périodique, plusieurs chimistes ont cherché à attribuer des valeurs *numériques* au concept d'électronégativité. Pauling, Mulliken, Allred et Rochow... ont ainsi défini des **échelles d'électronégativité**, en se basant sur des approches différentes.

❖ L'échelle de Pauling (1932)

L'électronégativité est exprimée à partir des propriétés énergétiques de molécules diatomiques. La différence d'électronégativité entre deux éléments A et B est définie par :

$$|\chi(A) - \chi(B)| = \sqrt{k_P \cdot (D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}})}$$

$k_P = 1 \text{ eV}^{-1}$ et D_{XY} représente l'énergie en électronvolts de la liaison entre X et Y.

Cette définition nécessite une valeur de référence, fixée conventionnellement à 2,20 pour l'élément hydrogène. Il faut également choisir le *signe* de la différence $\chi(A) - \chi(B)$ par une connaissance préalable du sens de polarisation de la molécule AB.

Ayant été historiquement la première à être développée, **l'échelle de Pauling est la plus couramment utilisée en chimie.**

❖ L'échelle de Mulliken (1934)

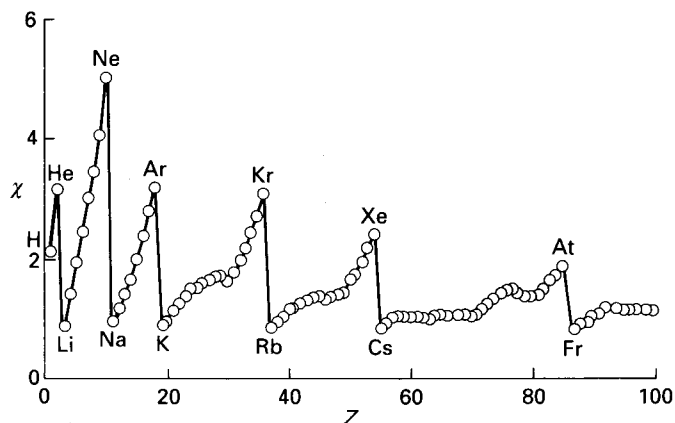
L'électronégativité *absolue* de Mulliken d'un élément A est définie comme la moyenne de son énergie d'ionisation et de son affinité électronique :

$$\chi(A) = k_M \frac{(E_I(A) + A_E(A))}{2}$$

Si l'énergie d'ionisation et l'affinité électroniques sont exprimées en électronvolts, alors on prend $k_M = 1 \text{ eV}^{-1}$, l'électronégativité étant une grandeur sans dimension.

N.B. Cette définition doit être connue par cœur.

Remarque : les valeurs d'électronégativité calculées ainsi sont très différentes de celles de Pauling, mais le classement des éléments qui en résulte est très similaire. On peut donc corrélérer l'échelle de Mulliken à celle de Pauling (voir méthode en exercice). On trouve alors les valeurs qui figurent dans le tableau ci-contre.



(Référence : *Inorganic Chemistry*, Shriver-Atkins-Langford, Oxford University Press)

Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

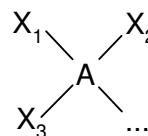
H							He
<i>2.20</i>							
3.06							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
<i>0.98</i>	<i>1.57</i>	<i>2.04</i>	<i>2.55</i>	<i>3.04</i>	<i>3.44</i>	<i>3.98</i>	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
<i>0.93</i>	<i>1.31</i>	<i>1.61</i>	<i>1.90</i>	<i>2.19</i>	<i>2.58</i>	<i>3.16</i>	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
<i>0.82</i>	<i>1.00</i>	<i>1.81</i>	<i>2.01</i>	<i>2.18</i>	<i>2.55</i>	<i>2.96</i>	<i>3.0</i>
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
<i>0.82</i>	<i>0.95</i>	<i>1.78</i>	<i>1.96</i>	<i>2.05</i>	<i>2.10</i>	<i>2.66</i>	<i>2.6</i>
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
<i>0.79</i>	<i>0.89</i>	<i>2.04</i>	<i>2.33</i>	<i>2.02</i>			

Source: Pauling values: A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961); L. C. Allen and J. E. Huheey, *ibid.*, **42**, 1523 (1980) Mulliken values: L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9003 (1989). The Mulliken values have been scaled to the range of the Pauling values.

Document 16 : Méthode de Lewis

Cette fiche propose une méthode permettant d'obtenir l'écriture de Lewis d'une molécule (ou ion moléculaire) à atome central, c'est-à-dire possédant :

- un atome **central**, noté A ;
- un ou plusieurs atome(s) **périphérique(s)** notés X_i , liés à A et **non liés entre eux**.



Bien entendu, les structures à atome central ne concernent que des molécules simples, et il existe des arrangements beaucoup plus complexes (chaînes d'atomes, cycles...). On adaptera la méthode à ces cas-là au fur et à mesure qu'on les rencontrera. Dans un premier temps et en l'absence d'indication, considérer toujours qu'on a une molécule à atome central.

Lorsqu'on donne une formule brute dont l'atome central n'est pas précisé, on peut postuler qu'il s'agit de l'atome de la structure qui possède le moins d'électrons de valence (numéro de colonne le plus faible, excepté bien sûr H) et, en cas d'éléments de même colonne, c'est celui qui est dans la colonne la plus basse (atome le plus sujet à l'hypervalence).

❖ 1^{ère} étape : dénombrer les doublets à placer

Pour cela, **ajouter tous les électrons de valence** apportés par les atomes, et ajouter ou retrancher éventuellement des électrons si la molécule est chargée (cas des ions moléculaires).
Diviser le nombre d'électrons obtenu par 2 : on obtient le nombre de doublets à placer.

Remarque : Si on trouve un nombre impair d'électrons (*ce qui est rare, vérifiez votre décompte !*), le nombre de doublet est le quotient de la division entière, et il reste un électron célibataire : on obtient alors une structure **radicalaire**.

❖ 2^{ème} étape : écrire la structure avec des liaisons simples entre A et les X_i

❖ 3^{ème} étape : placer les doublets restants provisoirement en tant que doublets non liants :

- **d'abord** sur les atomes périphériques X_i pour compléter leur octet ;
- **s'il en reste**, sur l'atome central A.

❖ 4^{ème} étape : si nécessaire, constituer des liaisons multiples

Si l'atome central ne vérifie pas la règle de l'octet (déficit d'électrons), constituer des liaisons doubles, voire triples, en déplaçant des doublets non liants que l'on avait mis provisoirement sur les atomes périphériques, de façon à compléter l'octet de A tout en préservant l'octet des atomes X_i .

Exception : les atomes possédant initialement 1 à 3 électrons de valence restent souvent lacunaires.

S'il y a plusieurs possibilités pour constituer ainsi les liaisons multiples, alors il y a plusieurs formules de Lewis possibles : ce sont les **formules mésomères**. Les écrire toutes, séparées par \leftrightarrow

N.B. À ce stade, bien s'assurer que la règle de Lewis est vérifiée sur tous les atomes (*sauf extensions : atomes lacunaires ou hypervalents*).

❖ 5^{ème} étape : attribuer à chaque atome sa charge formelle

Pour cela, attribuer formellement 2 électrons par doublet non liant et 1 pour chaque doublet liant qui entoure l'atome, et comparer ce nombre d'électrons au nombre d'électrons de valence de cet atome : un électron supplémentaire correspond à une charge formelle \ominus et un électron manquant à une charge \oplus .

N.B. Bien vérifier que la somme algébrique des charges formelles de tous les atomes est égale à la charge de l'espèce.

❖ 6^{ème} étape : déterminer les meilleures formules mésomères

S'il y a plusieurs formules mésomères non équivalentes, ne garder que les plus représentatives, c'est-à-dire a priori celles qui minimisent le nombre absolu de charges formelles et celles dont les charges formelles semblent cohérentes avec l'électronégativité des atomes.

En cas d'atomes pouvant être hypervalents, il se peut que l'on trouve de meilleures formules mésomères en constituant davantage de liaisons multiples.

Document 17 : Longueurs de liaison moyennes dans les molécules

Les distances moyennes 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	-

Document 18 : Pourcentage de caractère ionique des molécules d'halogénure d'hydrogène

A-B	μ en D	L en pm	charge partielle $\delta e = \frac{\mu}{L}$ en C	%I
H-F	1,82	92	$6,59 \cdot 10^{-20}$	41
H-Cl	1,08	127	$2,83 \cdot 10^{-20}$	18
H-Br	0,79	142	$1,85 \cdot 10^{-20}$	12
H-I	0,38	161	$7,86 \cdot 10^{-21}$	5

Document 19 : Méthode VSEPR

- Méthode mise au point par le canadien R.J. Gillespie en 1957.
- Signification du sigle :

V.S.E.P.R. = Valence Shell Electron Pair Repulsion

...soit en français : Répulsion des Paires d'Électrons de la Couche de Valence (R.P.E.C.V.)

- Énoncé du principe :

En raison de la répulsion qu'ils exercent entre eux, les doublets entourant l'atome central se placent autour de celui-ci de manière à former entre eux les angles les plus élevés possibles.

On montre que les structures AX_n optimales sont les suivantes (cas d'un atome A entouré de n doublets identiques) :

nombre de coordination	nom de la géométrie	angles caractéristiques
$n = 2$	linéaire	180°
$n = 3$	triangle équilatéral	120°
$n = 4$	tétraèdre régulier	$109,47^\circ$
$n = 5$	bipyramide à base triangulaire	120° et 90°
$n = 6$	octaèdre	90°

Tableau 1 : les structures de base de la VSEPR

Voir dessins de ces structures dans le document suivant. Savoir également les représenter en projection de Cram (voir cours).

- La méthode :

❖ **1^{ère} étape : écrire la molécule selon Lewis** (voir document : Méthode de Lewis)

❖ **2^{ème} étape : déterminer la structure de base, le type VSEPR et en déduire la géométrie adoptée par la molécule**

Pour cela, on note :

- p le nombre d'atomes X liés à l'atome central A (peu importe que les liaisons soient simples, doubles, hybrides...);
- q le nombre de doublets non liants portés par A.

⇒ La somme $n = p + q$ donne le nombre de coordination, donc la structure de base et ses angles caractéristiques (voir tableau 1 ci-dessus) ;

⇒ On note AX_pE_q le type VSEPR de la molécule (cette notation doit impérativement figurer) ;

⇒ On trouve alors la géométrie de la molécule en considérant les atomes qui restent lorsqu'on a supprimé q sommets de la structure de base (voir les types AX_pE_q dans le document suivant) et on dessine la molécule.

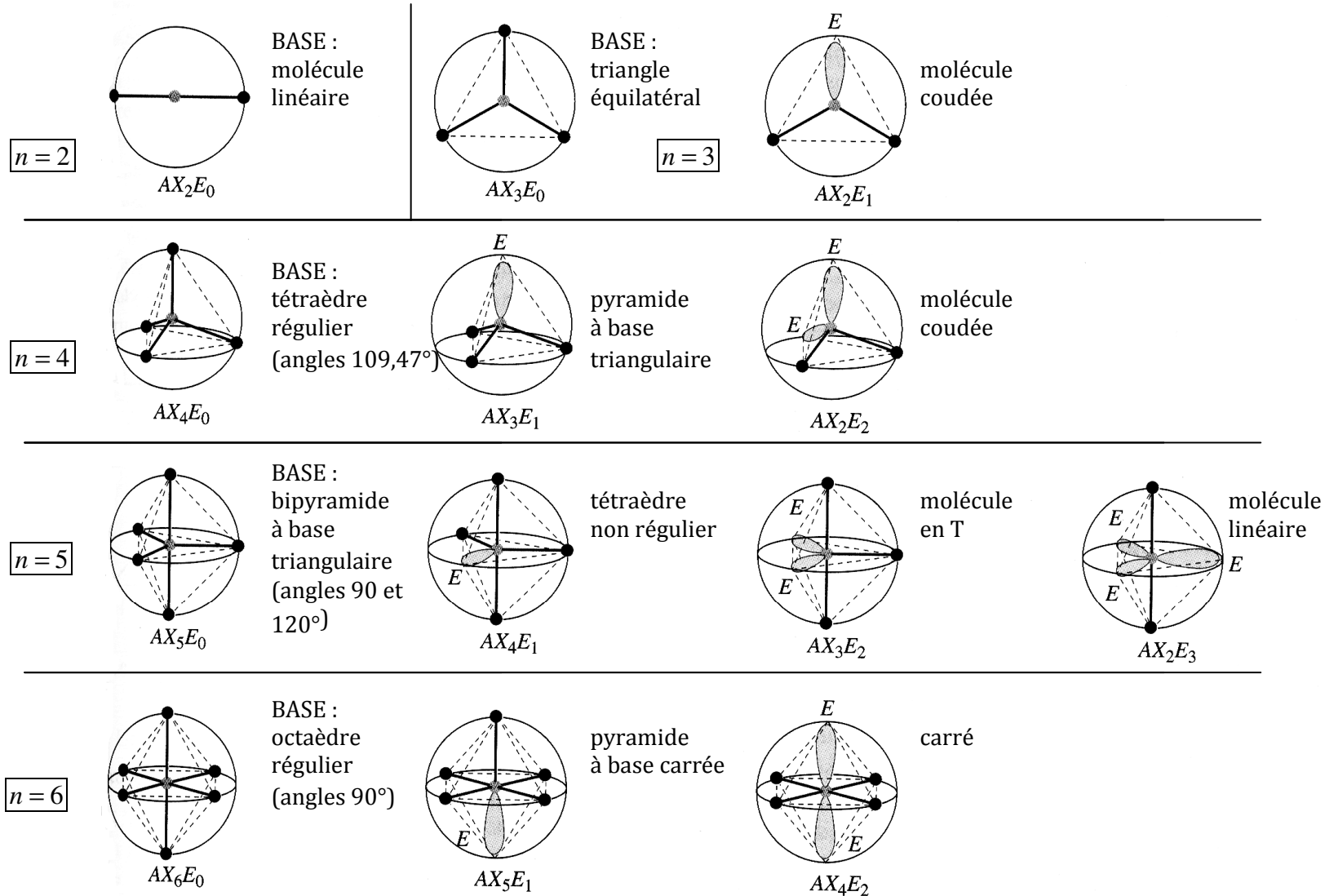
Remarque : En VSEPR, un électron célibataire se traite comme un doublet non liant, car il occupe une direction dans l'espace. On écrit parfois un « e » minuscule dans le type VSEPR quand il s'agit d'un électron célibataire plutôt que d'un doublet, par exemple AX_2e_1 plutôt que AX_2E_1 .

❖ **3^{ème} étape : affiner la géométrie**

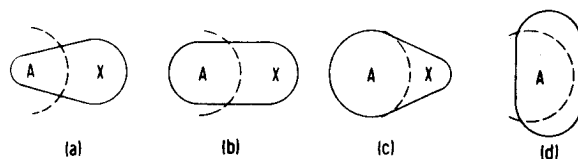
- Indiquer sur le dessin les valeurs des angles entre les liaisons, en tenant compte d'éventuelles déformations. On se base pour cela sur l'ordre de répulsivité :
doublet non liant > liaison double > liaison simple >> électron célibataire.
- Comparer les longueurs de liaison, notamment entre A et des atomes X identiques.

Attention : lorsqu'il y a plusieurs formes mésomères, ne pas oublier qu'il faut raisonner sur l'hybride de résonance, notamment pour repérer des liaisons d'égale longueur.

Document 20 : Géométries moléculaires prévues par la théorie VSEPR



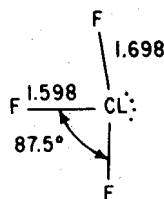
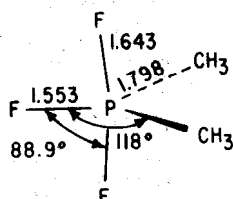
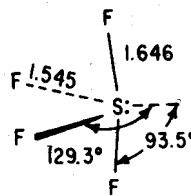
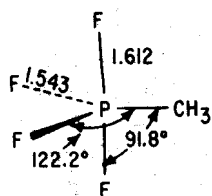
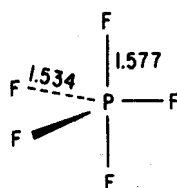
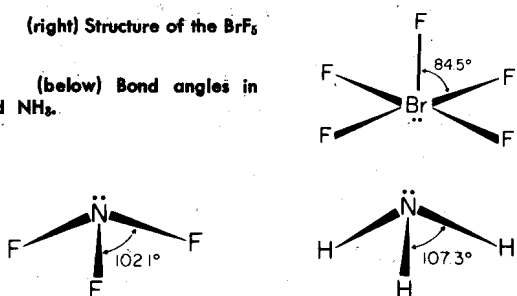
Document 21 : Influence de l'électronégativité sur la géométrie moléculaire



Effect of decreasing electronegativity of X on the size of a bonding electron pair. (a) Electronegativity $X > A$; (b) electronegativity $X = A$; (c) electronegativity $X < A$; and (d) electronegativity $X = 0$; this represents a lone pair of electrons.

(right) Structure of the BrF_5

(below) Bond angles in NF_3 and NH_3 .



Structures of some AX_5 , AX_4E , and AX_3E_2 molecules.

The most noteworthy features of these molecules are as follows.

- 1) The molecules are trigonal bipyramids or slightly distorted trigonal bipyramids.
- 2) The axial bonds are longer than the equatorial bonds.
- 3) Methyl groups occupy equatorial positions.
- 4) All the bond lengths increase and the ratio of the length of the axial bonds to the length of the equatorial bonds r_{ax}/r_{eq} increases as the number of CH_3 substituents increases.
- 5) Methyl substitution causes the P-F bonds to be bent away from the CH_3 groups.

(tiré d'un article de R.J. Gillespie, *Journal of Chemical Education*, 47 (1), 1970, p.18)

Document 22 : Forces intermoléculaires

❖ L'énergie de la **liaison covalente**, qui lie les atomes entre eux au sein d'une molécule, est comprise

entre 100 et 1000 kJ·mol⁻¹

Les molécules ayant tendance à s'associer à basse température dans des états condensés (solide ou liquide), c'est qu'elles sont liées **entre elles** par des forces, dont l'énergie rapportée à une liaison entre deux atomes est comprise

Bien retenir les deux ordres de grandeur !

entre 1 et 30 kJ·mol⁻¹

❖ Ces interactions sont généralement **intermoléculaires**, mais elles peuvent aussi se produire entre des parties d'une même molécule. On les qualifie alors d'**intramoléculaires**. On les appelle parfois **les interactions de faible énergie**, par opposition bien sûr aux liaisons covalentes, mais aussi aux interactions entre ions dans les cristaux ioniques.

❖ Les interactions de faible énergie se classent en deux catégories :

A. Les forces de van der Waals

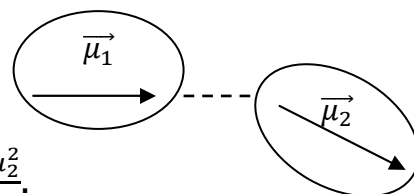
- typiquement entre 1 et 4 kJ·mol⁻¹, parfois jusqu'à 20 kJ·mol⁻¹ pour des molécules très polarisables comme I₂
- s'exercent à longue portée, mais l'intensité décroît rapidement avec la distance (énergie en $\frac{1}{d^6}$ dans les liquides, où d est la distance entre les centres de gravité des molécules)

Il existe **trois types** de forces de van der Waals :

1) Les forces dipolaires de Keesom

Elles concernent les molécules ayant un moment dipolaire permanent. Ce sont des attractions de nature électrostatique dipôle permanent/dipôle permanent.

Dans les liquides, leur énergie potentielle est proportionnelle à $\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{d^6}$.



Retenir que **plus les molécules sont polaires, plus elles s'attirent**.

2) Les forces de polarisation de Debye

Préalable : définition de la polarisabilité atomique α

Lorsqu'un atome est placé dans un champ électrique \vec{E} , son nuage électronique se déforme ; il se crée un moment dipolaire induit tel que :

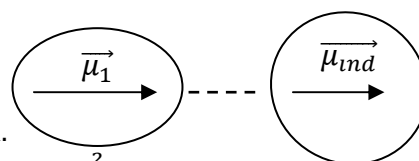
$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \times \vec{E}$$

Remarque : L'unité SI de la polarisabilité est le C·m²·V⁻¹, mais on utilise couramment le volume de polarisabilité $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ en m³.

Pour une molécule, le phénomène est plus complexe, car les directions de l'espace ne sont plus équivalentes. On peut alors définir une polarisabilité électronique moyenne.

On retiendra que la polarisabilité est la capacité qu'a un nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur.

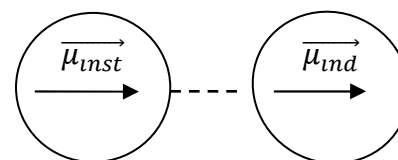
Les forces de Debye sont des interactions dipôle permanent/dipôle induit. Une molécule apolaire est en effet polarisée au voisinage d'une molécule polaire car celle-ci crée un champ local.



Les deux dipôle s'attirent... L'énergie potentielle est proportionnelle à $\frac{\mu^2 \alpha}{d^6}$.

3) Les forces de dispersion de London

La force de London est une force de nature quantique, qui existe toujours entre deux molécules. Elle correspond à une coordination de leurs nuages électroniques. On peut en donner une perspective « classique » : c'est une interaction dipôle instantané/dipôle induit. En effet, le nuage électronique d'une molécule A ne cessant, selon une description classique, de fluctuer, il peut apparaître un déplacement temporaire du barycentre électronique, créant un moment dipolaire instantané $\vec{\mu}_{inst}$. On se retrouve alors dans la situation du 2) : cela induit un moment dipolaire dans la molécule B voisine et il en résulte une force attractive.



London a établi que l'énergie potentielle d'interaction résultante est en $\frac{\alpha_A \alpha_B}{d^6}$.

Retenir que **plus les molécules sont polarisables, plus elles s'attirent**.

La polarisabilité caractérise en effet la capacité des nuages électroniques à fluctuer, donc à créer des moments dipolaires instantanés et induits.

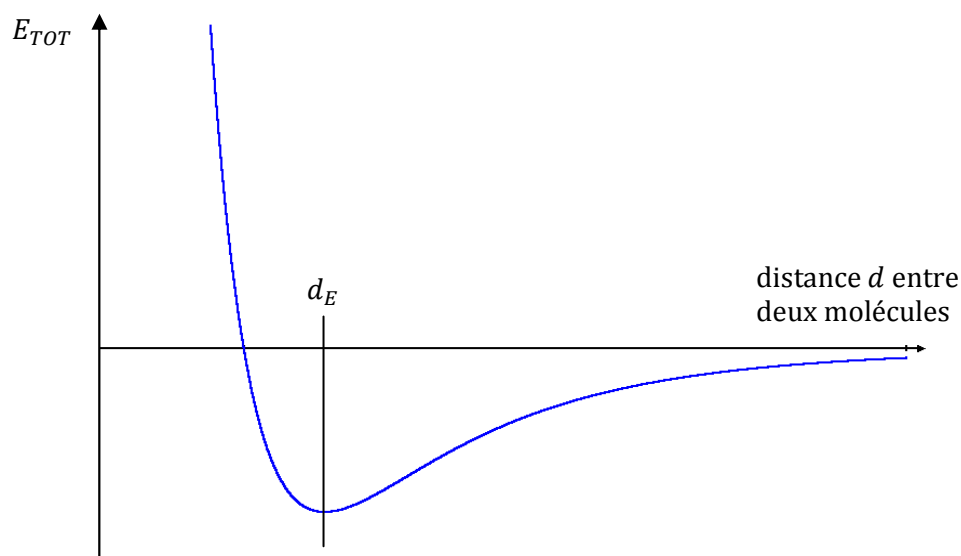
On rappelle que les gros atomes (à gauche ou en bas du tableau périodique) sont les plus polarisables. S'ils sont gros, justement, c'est parce que leurs électrons sont peu liés aux noyaux donc plus fluctuants, plus sensibles à un champ extérieur.

Ainsi, dans I_2 , le plus gros des dihalogènes, l'énergie d'interaction de London atteint $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est exceptionnel pour une force de van der Waals.

BILAN

- Les trois forces de van der Waals ont une expression en $\frac{1}{d^6}$; leur somme est donc également proportionnelle à $\frac{1}{d^6}$.
- Lorsque les molécules sont trop proches, on atteint le domaine d'impénétrabilité des atomes ; il y a donc à très courte portée une force répulsive, la **répulsion stérique**. Celle-ci est modélisable, par exemple, par une énergie en $\frac{1}{d^{12}}$.

D'où l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux molécules : $E_{TOT} = \frac{K_r}{d^{12}} - \frac{K_{vdW}}{d^6}$, dont la représentation graphique a l'allure de la courbe dite de Morse :



La distance d'équilibre d_E est appelée distance de van der Waals. C'est la distance approximative qui sépare deux molécules à l'état condensé (liquide ou solide). On peut alors considérer sommairement que les molécules sont « en contact ».

Si les atomes sont identiques (deux molécules de I_2 dans un cristal de diiode par exemple), la demi-distance entre deux noyaux d'iode de deux molécules en contact définit le **rayon de van der Waals de l'atome d'iode** dans la molécule I_2 .

On peut comparer la contribution des trois types de forces de van der Waals dans le tableau suivant :

Proportion comparée des trois termes de l'interaction attractive de van der Waals

molécules	α (\AA^{-3})	μ (D)	%Keesom	%Debye	%London	E_{vdW} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Ne	0,39	0	0	0	100	0,27
Ar	1,66	0	0	0	100	0,55
Xe	4,11	0	0	0	100	0,94
CO	1,98	0,11	0,006	0,0003	99,99	0,64
CH ₄	2,60	0	0	0	100	1,5
HCl	2,63	1,08	9	5	86	3,4
HBr	3,61	0,78	2	2	96	3,8
HI	5,44	0,38	0,1	0,5	99,4	4,1
CH ₃ Cl	4,56	1,87	24	8	68	4,0
NH ₃	2,26	1,47	34	9	57	6,2
H ₂ O	1,48	1,85	69	7	24	17,3

Référence : *Liaisons intermoléculaires*, A.Gerschel, InterÉditions/CNRS Éditions

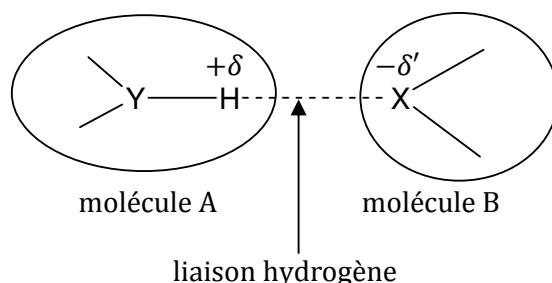
Conclusion : La force de London est naturellement la seule à intervenir dans le cas de molécules apolaires.

Pour les molécules polaires, les trois types de forces interviennent. La force de London est souvent très largement majoritaire, sauf pour les molécules polaires mettant en jeu des petits atomes, très peu polarisables : H_2O , NH_3 .

B. La liaison hydrogène

... dans NH_3 : $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 ... dans H_2O : $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 ... dans HF : $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

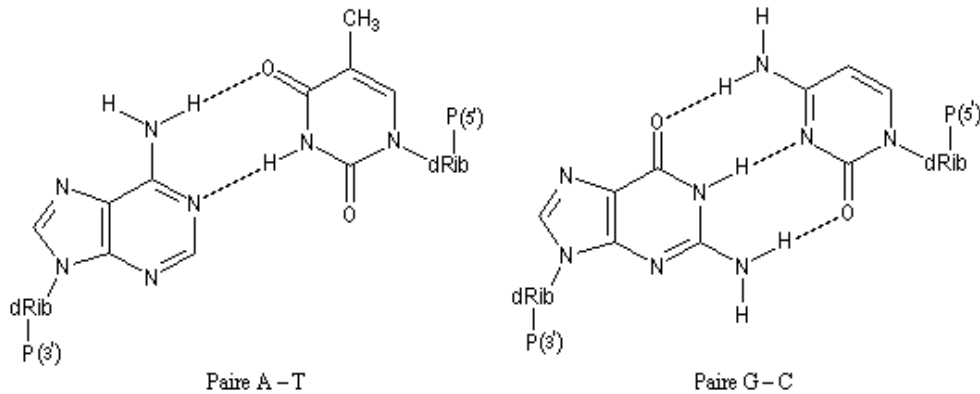
Définition : La liaison hydrogène s'établit entre un atome d'hydrogène fortement polarisé positivement d'une molécule A et un atome polarisé négativement d'une molécule B. L'interaction est principalement de nature électrostatique, mais elle possède également un certain caractère covalent, ce qui explique son **intensité** ($\approx 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'eau) et sa **directionnalité** (Y, H et X tendent à s'aligner).



Attention ! Y doit être beaucoup plus électronégatif que H ; **on ne peut observer de liaison hydrogène que pour $Y = F, O$** , et, dans une moindre mesure, N.

Quelques conséquences :

- La liaison hydrogène est la force principale qui unit les molécules d'eau et assure la cohésion de la glace et de l'eau liquide.
Dans la glace, la directionnalité de la liaison hydrogène est responsable de l'arrangement géométrique particulier des molécules, qui conduit à une densité relativement plus faible que celle de l'eau liquide : c'est pourquoi la glace flotte sur l'eau.
- La structure en double hélice de l'ADN est assurée grâce à l'appariement de paires de bases par l'intermédiaire de **liaisons hydrogène**. Adénine-thymine d'une part, guanine-cytosine d'autre part :



- L'établissement d'une liaison hydrogène entre H et X conduit à un léger affaiblissement de la liaison covalente entre Y et H. Ceci a une conséquence importante en spectroscopie infrarouge : la diminution de la fréquence de vibration d'élongation de la liaison Y - H.

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 ...).

- 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 ?
 - a) Cet électron peut posséder un nombre $\ell = 5$.
 - b) Cet électron peut se trouver dans une orbitale d .
 - c) Cet électron se trouve nécessairement dans une orbitale d .
 - d) Cet électron peut se trouver dans l'orbitale $4p$.
 - e) Cet électron peut faire partie d'une configuration électronique excitée de X.
 - f) Cet électron peut présenter un nombre quantique de spin $m_s = -\frac{1}{2}$.

4 CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES À L'ÉTAT FONDAMENTAL

- 1) Énoncer les trois règles utilisées pour établir la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental.
- 2) 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.
- 3) 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 ($Z = 79$).
 - a) Écrire la configuration électronique de ces éléments par application stricte des règles et en déduire leur position dans le tableau périodique.
 - b) 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.
- 4) 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 ?

- 1) 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 ?
 - a) $1s^1 2s^2 2p^6$
 - b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
 - c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 3f^1 4s^2$
 - d) $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^1$
 - e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$
 - f) $1s^2 2s^3 2p^3$
- 2) Pour les configurations qui ne sont pas impossibles, localiser l'élément correspondant dans le tableau périodique (période *p* et colonne *c*).
- 3) 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

- 1) Sachant que le polonium (Po) appartient à la colonne n°16 et à la sixième période, quel est son numéro atomique ?
- 2) 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.

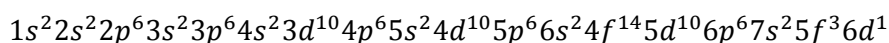
13 LES ÉLÉMENTS DE LA DEUXIÈME PÉRIODE

- 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 :

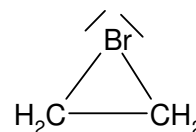
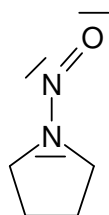
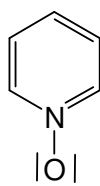
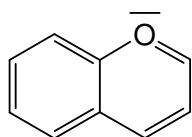
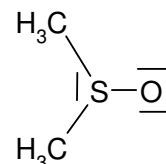
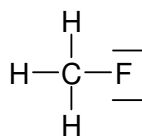
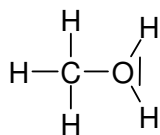
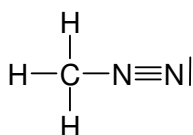
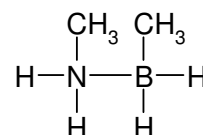
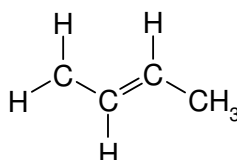
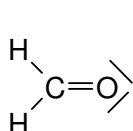
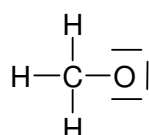


- 1) Quelle est la règle de remplissage que ne respecte pas cette configuration ?
- 2) Dans quel bloc du tableau périodique trouve-t-on l'uranium ?
- 3) L'uranium est-il un métal ou un non métal ?
- 4) Un élément est au degré d'oxydation $+x$ (où x s'écrit en chiffres romains) lorsqu'il semble avoir 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 $\text{H}-\text{F}$ a une longueur de 92 pm, en déduire la longueur de la liaison hydrogène $\text{H}\cdots\text{F}$.
- 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 $\text{H}-\text{O}$ est de 32%.
Déduire de ces informations la longueur de la liaison hydrogène $\text{H}\cdots\text{O}$ dans la glace Ih. Comparer à la longueur trouvée pour $\text{H}\cdots\text{F}$ et interpréter la différence.

21 FORCES INTERMOLÉCULAIRES

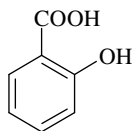
1) Températures de fusion ou d'ébullition

Interpréter les observations suivantes :

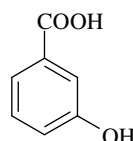
- a) À 25°C sous pression atmosphérique, le difluor et le dichlore sont des gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide.
- b) La température d'ébullition des alcanes linéaires augmente avec le nombre d'atomes de carbone, comme le montre ce tableau :

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

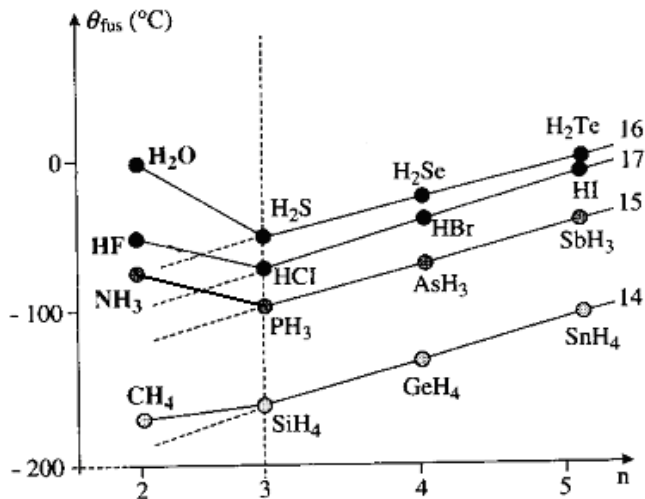
- c) La température d'ébullition baisse avec la ramification : $T_{eb} = 36^\circ\text{C}$ pour le pentane ; $T_{eb} = 30^\circ\text{C}$ pour le méthylbutane ; $T_{eb} = 9^\circ\text{C}$ pour le diméthylpropane.
- d) Le (*E*)-1,2-dichloroéthène bout à 40°C , alors que son diastéréo-isomère (*Z*) bout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

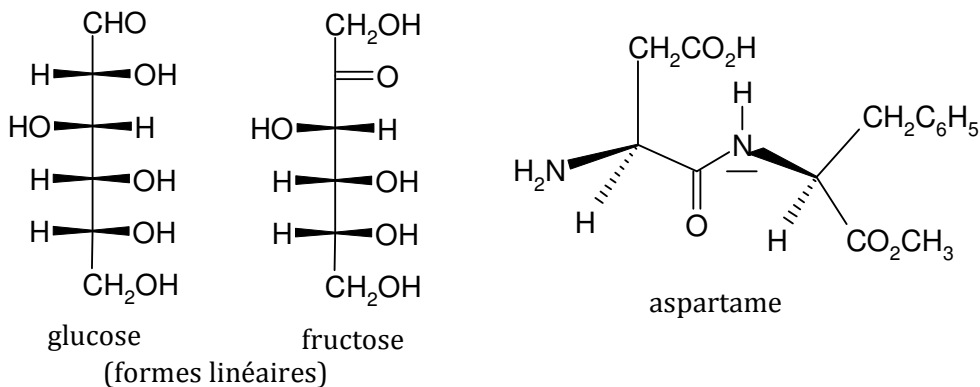
L'eau est miscible avec le méthanol, l'éthanol, la méthanimine, l'éthanamine, l'acide acétique (éthanoïque), l'acétone (propanone)... mais pas (ou peu) avec le pentane, l'éther (C₂H₅OC₂H₅), le tétrachlorométhane, le dichlorométhane...

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, 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

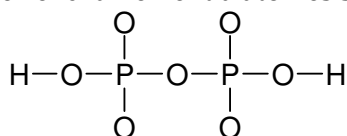
- 1) Écrire la configuration électronique d'un atome de sodium ($Z = 11$) dans son état fondamental. Donner la position du sodium dans le tableau périodique en justifiant la réponse. À quelle famille d'éléments appartient-il ?
- 2) Décrire le corps simple sodium. Ce corps est-il présent dans la levure 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'isomérisie y a-t-il entre l'éthanol et le méthoxyméthane ?

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

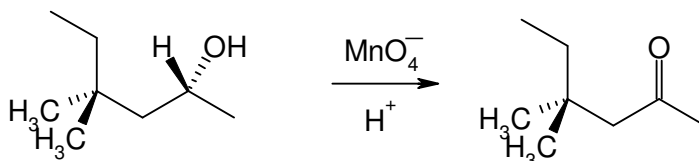
	propane	méthoxyméthane	éthanol
température d'ébullition	$-42^\circ C$	$-23^\circ C$	$+78^\circ C$

- 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 :

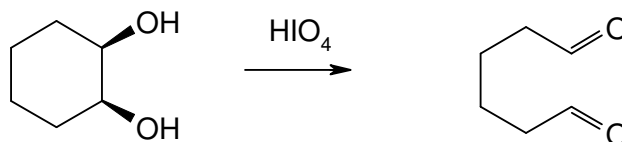


- 5) Le manganèse a pour numéro atomique $Z = 25$. En déduire la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental, et préciser quels sont ses électrons de valence.
- 6) Écrire l'ion permanganate MnO_4^- selon la méthode de Lewis.
- 7) Étudier la géométrie de l'ion permanganate avec la 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 :

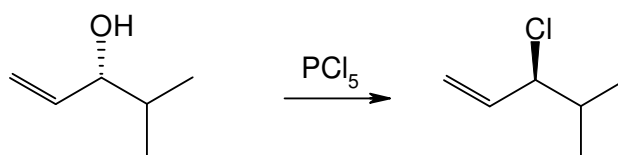


- 8) Écrire l'acide periodique HIO_4 selon Lewis.
- 9) Comparer la géométrie de l'acide periodique à celle de l'ion permanganate. Les conclusions sur les longueurs et les angles sont-elles les mêmes qu'à la question 7 ? Expliquer.

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 :



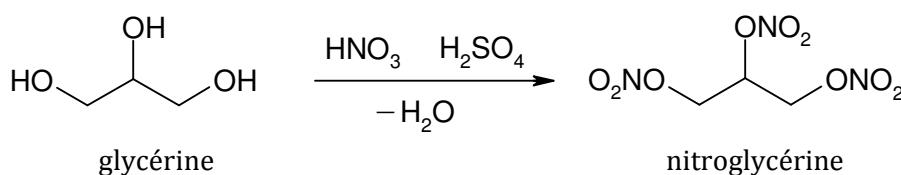
On rappelle que le phosphore et le chlore sont des éléments de la troisième période de la classification périodique, possédant respectivement 5 et 7 électrons de valence.

- 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...

