



UNIVERSITÉ
PARIS-EST
MARNE-LA-VALLÉE

***LICENCES PHYSIQUE CHIMIE
ET SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR***

**CHIMIE
TRAVAUX DIRIGES
 S_1 - PC – SPI - SPA**

ANNEE UNIVERSITAIRE 2014/2015

SOMMAIRE

QUELQUES REMARQUES	2
CONSTANTES UNIVERSELLES	3
CONVERSION DES UNITÉS	3
TD N°1 - LES ELEMENTS	4
TD N°2 - SPECTRE DE L'ATOME D'HYDROGENE	6
TD N°3 - DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'ATOME	7
TD N°4 - CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS	9
DOCUMENTS SUR LEWIS ET V.S.E.P.R	14
TD N°5 - LIAISON CHIMIQUE	15
TD N°6 - STÉRÉOCHIMIE	17
TD N° 7 - INTERACTIONS MICROSCOPIQUES.....	21
TD N°8 - ETAT SOLIDE.....	26
PARTIELS ET EXAMENS.....	30
PARTIEL N°1 – Octobre 2013 (1h30)	30
PARTIEL N°2 – Novembre 2013 (1h30)	31
PARTIEL N°3 – Janvier 2014 (2h)	32

QUELQUES REMARQUES

CHIMIE :

Note

La note de chimie sera constituée des notes des "petites interrogations" (15-30 min maxi) et du contrôle continu. Le contrôle continu (obligatoire) comporte 3 devoirs surveillés. Toute absence à un devoir (pour raison médicale ou familiale grave) doit être justifiée auprès de l'enseignant responsable **et du secrétariat**, dans la semaine qui suit. En cas contraire la note attribuée est "zéro".

Note de chimie = 25%*note du DS^{n°1} + 25%*note du DS^{n°2} + 25%*note du DS^{n°3} + 25%*moyennes des notes des "petites interrogations"

Travail personnel

Les "petites interrogations" seront soit des questions de cours, soit des applications directes du cours et auront lieu en début de séance. Vous serez prévenus.

Nous avons placé en tête de chaque TD un encadré dans lequel sont rassemblées les connaissances indispensables avant d'aborder la séance, ainsi que les savoir faire que vous êtes censés acquérir.

Ces encadrés ne sont là que pour vous aider à vous organiser et ne se substituent en aucun cas au programme du S₁, basé sur l'ensemble du **cours** et des **travaux dirigés**.

Les exercices sont à chercher avant de venir en TD.

Vous trouverez, à la fin du polycopié, les 3 sujets des partiels de l'année précédente. Vous aurez ainsi une idée de ce que l'on vous demande dans un devoir et vous pourrez les faire pour réviser. Nous vous engageons à travailler ces exercices pour vous tester. Les enseignants seront toujours disponibles pour vous aider si vous rencontrez, à cette occasion, des difficultés.

Il est important que vous preniez l'habitude de travailler à l'aide des livres disponibles à la bibliothèque ou des informations disponibles sur le net (comme l'université en ligne). Si vous utilisez internet comme source d'information, assurez vous que les sites que vous visitez ont été créés par des personnes compétentes dans le domaine de la chimie.

Vous prendrez soin également de prendre note de l'origine de vos sources bibliographiques (auteurs, titre, page, édition et année ou adresse du site internet)

Bibliographie :

ATKINS - *Chimie générale*. InterEditions

ARNAUD, Paul - *Cours et exercices corrigés de chimie physique 6^{ème} édition*. Dunod

GRÉCIAS - *Chimie Sup.PCSI*. Tec et Doc.

J.C.MALLET ET R.FOURNIER - *Cours de chimie. Maths sup*. Dunod, Collection j'intègre

J.C.MALLET ET R.FOURNIER - *Cours de chimie 2^e année*. Dunod, Collection j'intègre

DURUPHTY, CASALOT, JAUBERT, MESNIL - *Chimie I*. Hachette

Cette liste n'est en aucun cas limitative...Vous trouverez en bibliothèque une grande variété d'ouvrages relatifs aux programmes des classes préparatoires aux grandes écoles.

BON COURAGE !

CONSTANTES UNIVERSELLES

Nom	Symbole	Valeur
Vitesse de la lumière dans le vide	<i>c</i> ou c_0	$299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante de Planck	<i>h</i>	$6,6260693(11) \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$
Constante de Planck/ 2π	\hbar	$1,05457168(18) \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$
Charge élémentaire	<i>e</i>	$1,60217653(14) \times 10^{-19}\text{ C}$
Constante universelle des gaz	<i>R</i> ou R_0	$8,314472(15)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	N_A ou <i>L</i>	$6,0221415(10) \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
Unité de masse atomique	<i>u</i>	$1,66053886(28) \times 10^{-27}\text{ kg}$
Constante de Rydberg	R_∞	$1,0973731568525(73) \times 10^7\text{ m}^{-1}$
Masse du proton	m_p	$1,67262171(29) \times 10^{-27}\text{ kg}$
Masse du neutron	m_n	$1,67492728(29) \times 10^{-27}\text{ kg}$
Masse de l'électron	m_e	$9,1093826(16) \times 10^{-31}\text{ kg}$
Rayon de Bohr	a_0	$5,291772108(18) \times 10^{-11}\text{ m}$

Le nombre entre parenthèses représente l'incertitude sur les derniers chiffres. Par exemple : $6,67259(85) \times 10^{11}$ signifie $6,67259 \times 10^{11} \pm 0,00085 \times 10^{11}$.

CONVERSION DES UNITÉS

Nom	Symbole	Equivalence
micron	μ	$= 10^{-6}\text{ m} = 1\ \mu\text{m}$
ångström	Å	$= 10^{-10}\text{ m} = 0,1\text{ nm}$
année-lumière		$= c_0 \times (86400 \times 365,25)\text{ s}$ $\approx 9,460730473 \times 10^{15}\text{ m}$
parsec	pc	$= 648000 / \pi\text{ UA} \approx 206\,264,8\text{ UA}$ (unité astronomique = la distance moyenne de la Terre au Soleil. Une UA vaut $149\,597\,871\text{ km}$) $\approx 3,26156\text{ année-lumière} \approx 3,085677 \times 10^{16}\text{ m}$
tonne	t	$= 1000\text{ kg}$
atmosphère	atm	$= 101\,325\text{ Pa}$
bar	bar	$= 100\,000\text{ Pa}$
millimètre de mercure	mmHg	$133,3224\text{ Pa}$
celsius	°C	$T[^\circ\text{C}] = T[\text{K}] - 273,15$
fahrenheit	°F	$T[^\circ\text{C}] = 5 / 9 (T[^\circ\text{F}] - 32)$
rydberg	R_y	$\approx 2,17987 \times 10^{-18}\text{ J}$
calorie I.T.	cal _{IT}	$= 4,1868\text{ J}$
becquerel	Bq	$= 1\text{ s}^{-1}$
curie	Ci	$= 3,72 \times 10^{10}\text{ Bq}$

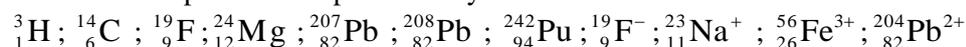
TD N°1 - LES ELEMENTS

Connaissances indispensables :

- ◆ Symbolisme A_ZX et les définitions de A et Z
 - ◆ Isotopes
 - ◆ Masses molaires atomiques, masses molaires des éléments, unité de masse atomique, définition de la mole
- Savoir faire :**
- ◆ Obtenir les informations de A_ZX
 - ◆ Calculs relatifs aux abondances isotopiques

Exercice 1

Donner la composition des particules symbolisées ci-dessous :



Exercice 2

L'Uranium a pour numéro atomique 92 et existe essentiellement, à l'état naturel, sous la forme de deux isotopes : ${}^{235}\text{U}$ et ${}^{238}\text{U}$.

1. Donner la définition de l'unité de masse atomique et calculer sa valeur en g.
2. Calculer les masses molaires atomiques de chacun des isotopes en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
3. Déterminer la proportion de ${}^{235}\text{U}$ dans l'uranium naturel.

Données : Masse molaire de l'élément : $M(\text{U}) = 238,0289 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses atomiques : $m({}^{235}\text{U}) = 235,0439 \text{ u}$; $m({}^{238}\text{U}) = 238,0508 \text{ u}$

Exercice 3

L'élément magnésium, dont la masse molaire est $M(\text{Mg}) = 24,305 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a trois isotopes stables et un isotope instable ayant une période radioactive $T = 21 \text{ h}$.

1. L'isotope 4 est associé à l'isotope instable car il a une abondance de 0. Justifier.
2. Compléter le tableau suivant.

Isotope	1	2	3	4
Masse molaire/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$		24,986	25,983	27,984
Abondance		10,00 %	11,01 %	00,00 %
Nombre de masse	24			

3. Pour l'isotope ${}^{24}\text{Mg}$, calculer la somme des masses (en u) des particules constituant l'atome. Comparer à la masse atomique de l'isotope. Conclure.

Exercice 4

Le chlore naturel est un mélange de deux isotopes, ${}^{35}\text{Cl}$ et ${}^{37}\text{Cl}$, dont les abondances respectives sont 75% et 25%. En conséquence, la masse molaire de l'élément chlore est de $35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la masse molaire du dichlore est $71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Mais de même qu'il n'existe pas d'atomes de masse 35,5 u, il n'existe pas de molécules de dichlore de masse 71 u. Le dichlore est un mélange de molécules ayant les diverses compositions isotopiques possibles.

1. Combien existe-t-il de types différents de molécules de Cl_2 ?
2. Quelles sont leurs masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), et leurs proportions relatives dans le dichlore naturel ?

Données : Masses atomiques : $m({}^{35}\text{Cl}) = 34,9688 \text{ u}$; $m({}^{37}\text{Cl}) = 36,9659 \text{ u}$

Exercice 5 : Les isotopes dans les cheveux permettent de résoudre des énigmes policières

D'après <http://www.gazette.uottawa.ca/fr/2011/09/introlabo-les-isotopes-dans-les-cheveux-permettent-de-resoudre-des-énigmes-policieres/>

Nous vous proposons de lire un document et ensuite de répondre à des questions.

Document :

Les scientifiques

En 2001, on a découvert le cadavre d'une femme au centre-ville de Montréal. Surnommé Madame Victoria, il avait reposé près de l'Hôpital Royal Victoria pendant deux ans avant qu'on ne le trouve. La police ne disposait d'aucun indice pour lancer l'enquête, et l'affaire a été classée comme non résolue.

Cinq ans plus tard, des chercheurs de l'université d'Ottawa ont entrepris des recherches pour mettre la spectrométrie de masse isotopique au service des responsables de l'application de la loi.

Après cinq années de travail, ils peuvent maintenant déterminer les lieux où les personnes (même des cadavres en décomposition comme madame Victoria, datant de plus de dix ans) se sont récemment retrouvées, et ce, grâce à l'analyse isotopique.

La science

Les aliments que nous mangeons et l'eau que nous buvons et l'air que nous respirons sont constitués d'atomes ; ceux-ci se présentent sous diverses formes, connues sous le nom d'isotopes. Par exemple, l'hydrogène possède deux isotopes stables (l'hydrogène-1 commun et l'hydrogène-2 rare) tandis que l'oxygène en possède trois (oxygène-16 commun, oxygène-17 et oxygène-18 rares). Nos corps assimilent ces isotopes. La présence isotopique n'est pas partout la même sur le territoire. L'analyse d'isotopes stables peut montrer des différences liées aux lieux de vie. De plus, les cheveux d'une personne donnent plus de renseignements que les tissus ordinaires. Puisqu'ils poussent d'environ 1 cm par mois, les cheveux gardent en quelque sorte la mémoire des lieux à travers le temps et finissent par procurer à la police des années de renseignements.

La solution

Grâce à la base de données dressant la carte des rapports isotopiques de tout le pays, il est possible d'établir le chemin qu'a parcouru une victime avant sa mort, ou un suspect, dans le cas où ses cheveux sont découverts sur les lieux du crime.

Questions

1. Qu'est-ce qu'un isotope stable ? Qu'est-ce qu'un isotope "instable" ?
2. Rechercher une autre application de l'analyse isotopique utilisant des isotopes stables (réponse brève mais claire). Vous citerez bien sûr vos sources.
3. Rechercher une autre application de l'analyse isotopique utilisant des isotopes instables en citant également vos sources.

Règles de citation des sources :

- Site web : adresse du site, date de consultation du site.
- Livre : noms des auteurs, titre, éditeur, année d'édition.

TD N°2 - SPECTRE DE L'ATOME D'HYDROGENE

Connaissances indispensables :

- ◆ Obtention des spectres atomiques
- ◆ Analyse du spectre de l'hydrogène (discontinuité, séries...), relation de Rydberg
- ◆ $E(H) = -13,6/n^2$ eV, énergie d'ionisation
- ◆ Hydrogénoïde

Savoir faire :

- ◆ Etre capable de situer une radiation dans le domaine électromagnétique (UV, IR,...)
- ◆ Maîtriser la relation $E = h\nu = hc/\lambda$ pour un photon
- ◆ Applications de la relation de Rydberg, passage des longueurs d'ondes aux énergies

Exercice 1

On étudie la série de Paschen du spectre d'émission de l'hydrogène. Cette série correspond aux radiations émises lorsque l'atome passe d'un état excité m ($m > 3$) à l'état excité $n=3$.

1. A l'aide d'un diagramme énergétique, représenter 3 transitions possibles de cette série.
2. Donner pour cette série, la relation entre la longueur d'onde du rayonnement émis, la constante de Rydberg R_H et m , avec $R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.
3. Déterminer la plus grande longueur d'onde de cette série.
4. Dans quel domaine du spectre électromagnétique se situe ce rayonnement ?
5. Déterminer l'énergie d'extraction d'un électron d'un atome d'hydrogène excité au niveau $m=3$ (énergie minimale qu'il faut fournir pour ioniser un atome H excité au niveau 3). On la donnera en eV et en J.
6. Déterminer l'énergie totale nécessaire à l'extraction des électrons de 1 mol d'atome d'hydrogène ($m=3$). On l'exprimera en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2

Les énergies de l'électron dans l'atome d'hydrogène sont données par $E_n = -\frac{A}{n^2}$

A est une constante dont **vous donnerez la valeur en eV** et n un entier strictement positif.

1. Que veut dire " L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène est quantifiée " ? Qu'est ce qui, dans le spectre de l'atome d'hydrogène, justifie cette phrase ?
2. On considère la transition électronique du niveau fondamental vers le niveau d'énergie de nombre quantique $n=4$.
 - 2.1 Représenter cette transition sur un diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.
 - 2.2 En expliquant clairement votre démarche, **établir** l'expression de la longueur d'onde $\lambda_{4,1}$ du photon absorbé lors de cette transition. Faire l'application numérique.
3. A partir du niveau excité précédemment atteint, quelles sont les longueurs d'onde des photons que peut émettre l'atome ? (Vous vous limiterez aux désexcitations partant du niveau $n=4$). Vous représenterez ces transitions sur le diagramme précédent et vous indiquerez à quel domaine du rayonnement électromagnétique elles appartiennent.
4. L'atome est de nouveau dans son état fondamental. Il absorbe un photon de longueur d'onde $\lambda = 88,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Que se passe-t-il ? Justifier clairement.

Exercice 3

1. Rappeler la définition d'un ion hydrogénoïde.
2. On rappelle que l'énergie d'un ion hydrogénoïde peut se mettre sous la forme :

$$E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2} \quad \text{avec } E_0 = 13,6 \text{ eV et } n \text{ un entier naturel non nul.}$$

On crée expérimentalement un ion hydrogénoïde à partir d'un gaz de lithium (${}^3\text{Li}$) soumis à un rayonnement lumineux.

- 2.1 Quel est l'ion hydrogénoïde obtenu ?
- 2.2 Calculer l'énergie d'ionisation de cet ion hydrogénoïde.
- 2.3 On étudie la série de raies qui correspondent à la désexcitation d'un niveau m vers le niveau $n = 5$. Etablir l'expression de la longueur d'onde $\lambda_{m,5}$ d'une raie de cette série.
- 2.4 Déterminer, pour cette série de raies, λ_{max} et λ_{min} . En prenant comme critère de visibilité $750 \text{ nm} > \lambda > 400 \text{ nm}$, donner les transitions de cette série qui correspondent à des raies du visible.

TD N°3 - DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'ATOME

Connaissances indispensables :

- ◆ les nombres quantiques, leurs relations et leur signification
- ◆ notion d'orbitale atomique
- ◆ notion de densité électronique
- ◆ Diagramme énergétique des atomes polyélectroniques
- ◆ Les règles d'élaboration d'une configuration électronique

Savoir faire :

- ◆ représentation des OA
- ◆ Ecrire les configurations électroniques des atomes

Exercice 1

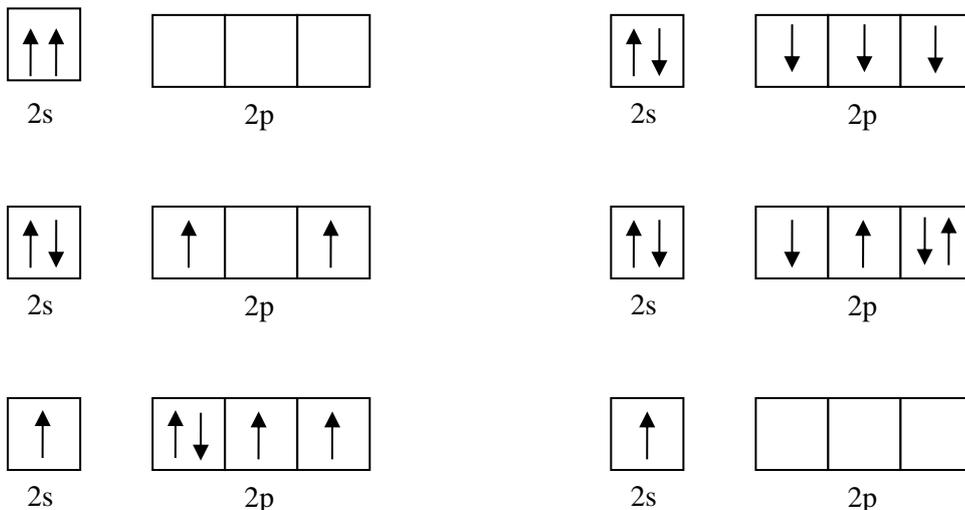
Rappeler quels sont les quatre nombres quantiques. Comment leurs valeurs sont-elles liées ?

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

- a) Si $l = 1$, l'électron est dans une orbitale d.
- b) Si $n = 2$, m_l peut être égal à -1.
- c) Pour un électron d, m_l peut avoir la valeur 3.
- d) Pour un électron d, m_s peut être égal à 2.
- e) Si $l = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 10 électrons.
- f) Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.

Exercice 2

Parmi les schémas d'occupation des cases quantiques (orbitales) ci-dessous, indiquer ceux qui peuvent représenter l'état fondamental d'un atome dont la couche de valence correspond à $n=2$ (la couche plus interne étant complète). Justifier brièvement votre réponse.

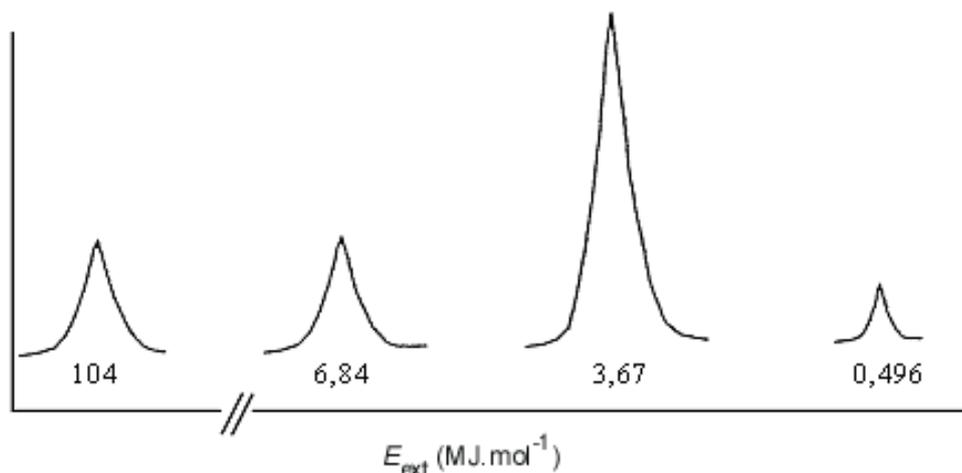


Exercice 3

La spectroscopie de photoélectrons (notée ESCA pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique expérimentale permettant de déterminer l'énergie d'extraction d'un électron. Par la suite, nous assimilerons cette énergie à celle d'un niveau ou d'un sous niveau électronique.

Un faisceau de rayons X d'énergie $h\nu$ bien déterminée bombarde une vapeur atomique. Son énergie est suffisante pour arracher un électron quelconque d'un atome en lui communiquant une énergie cinétique E_c ; si E_{ext} est l'énergie d'extraction d'un électron, la conservation de l'énergie permet d'écrire $h\nu = E_{\text{ext}} + E_c$. Les électrons arrachés sont ensuite « triés » en fonction de leur énergie cinétique par un système électrostatique et un détecteur approprié permet de déterminer le nombre d'électrons d'énergie cinétique donnée (et connue) émis par seconde. La connaissance de $h\nu$ et de E_c permet donc de déterminer l'énergie d'arrachement des différents électrons, donc leur niveau d'énergie initiale et par conséquent les niveaux d'énergie de l'atome.

On peut ainsi reconstituer un spectre des énergies d'extraction constitué de pics dont les aires sont proportionnelles aux nombres d'électrons contenus dans les différents niveaux (voir spectre du sodium ci-dessous).



- Calculer les énergies d'extraction des électrons du sodium en eV.
Après avoir écrit la configuration électronique de l'atome de sodium, prévoir les intensités relatives des différents pics (on attribuera la valeur d'intensité 1 au pic le plus petit).
- Le spectre des photoélectrons du scandium comporte 7 pics dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

E_{ext} en MJ.mol ⁻¹	433	48,5	39,2	5,44	3,24	0,77	0,63
Intensité relative	2	2	6	2	6	1	2

Attribuer chaque pic à une sous-couche.

Donner la configuration électronique fondamentale de l'ion Sc⁺.

Exercice 4

Donner la configuration électronique fondamentale des atomes et ions suivants :

Si, S, Ar, Ca, V, Fe, Cr, Cu, Eu, F⁻, S²⁻, Fe³⁺, Ti²⁺, Cu⁺, Zr⁺

Représenter les cases quantiques des sous-couches non saturées.

TD N°4 - CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

Connaissances indispensables :

- ◆ Eléments des trois premières lignes de la classification périodique
- ◆ Principe de construction du tableau périodique
- ◆ Familles classiques
- ◆ Définition et évolution des propriétés : charge nucléaire effective, rayon covalent, de Van der Waals, énergie d'ionisation, affinité électronique.

Savoir faire :

- ◆ Savoir interpréter l'évolution des propriétés
- ◆ Comparer des rayons ioniques entre eux
- ◆ Comparer des rayons ioniques et des rayons atomiques

QUELQUES DEFINITIONS

↳ Charge nucléaire effective "vue" par un électron

La charge nucléaire effective "vue" par un électron, c'est la charge du noyau fictif qui exercerait, seul, sur l'électron étudié, la même attraction, que celle résultant de la superposition de l'attraction du noyau réel et des répulsions des autres électrons. Cette charge est notée $Z^*.e$ avec Z^* , numéro atomique effectif ($Z_i^* = Z - \sigma_i$ où σ_i est la constante d'écran vue par l'électron étudié i)
 σ_i est calculé à l'aide des règles de Slater.

↳ Rayon de covalence

Dans une molécule diatomique A_2 , on définit le rayon de covalence comme la moitié de la distance entre les noyaux des deux atomes (d = longueur de la liaison = distance internucléaire) : $R_C = d/2$

↳ Rayon de Van Der Waals

Le rayon de Van Der Waals est égal à la moitié de la plus courte distance à laquelle peuvent s'approcher les noyaux de 2 atomes identiques appartenant à 2 molécules différentes.

↳ Energie d'ionisation (E_I)

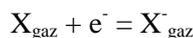
L'énergie d'ionisation représente l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron de valence à un atome gazeux pris dans son état fondamental.

$$X_{(gaz)} = X^+_{(gaz)} + e^-_{(g)}$$

X , X^+ et e^- sont nécessairement à l'état gazeux.

↳ Affinité électronique (AE)

C'est l'énergie libérée par ou à apporter pour la réaction de capture d'un électron par un atome pris à l'état gazeux dans son état fondamental.

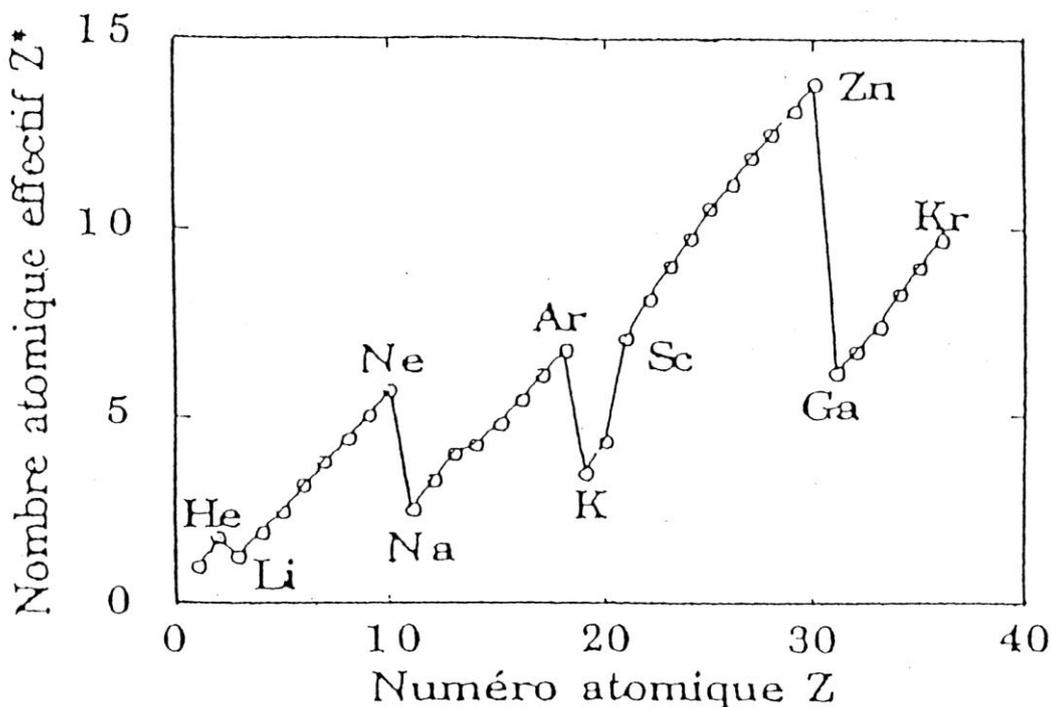


Cette énergie peut être positive ou négative

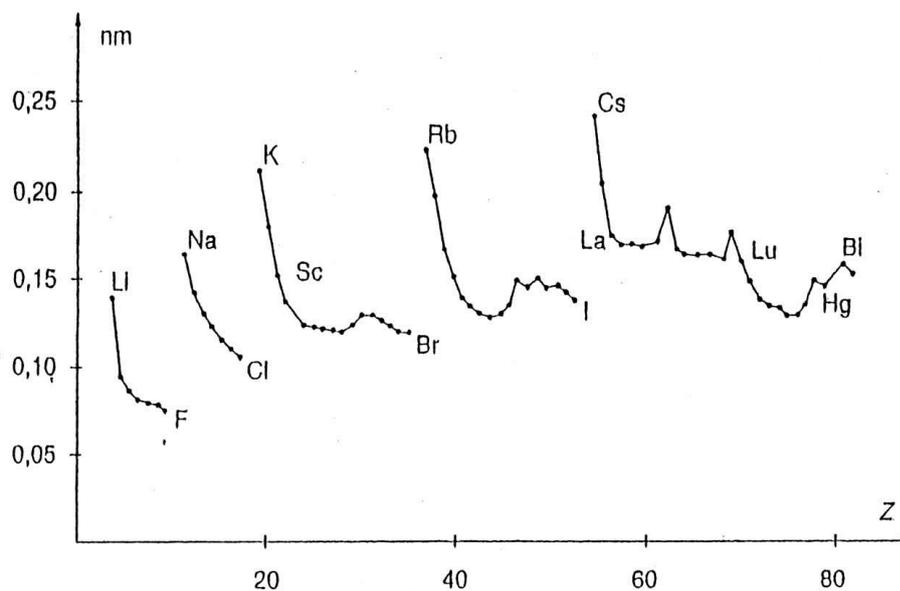
↳ Electronégativité (χ)

C'est la capacité d'un atome à attirer à lui le doublet électronique de liaison qu'il partage avec l'atome (différent) auquel il est lié.

EVOLUTION DU NUMERO ATOMIQUE EFFECTIF Z* (d'un électron de valence)



EVOLUTION DU RAYON DE COVALENCES DES ELEMENTS



Variations du rayon de covalence des éléments,
en fonction du numéro atomique Z .

Malgré quelques irrégularités dans la région des éléments de transition, ces courbes soulignent bien la périodicité des variations du rayon atomique : décroissance générale au cours des périodes et augmentation de haut en bas dans les colonnes. Les gaz rares ne figurent pas ici, car ils ne forment pas de molécules et on ne peut donc pas leur attribuer un rayon de covalence.

VALEURS DES ENERGIES D'IONISATIONS SUCCESSIVES DES ELEMENTS

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
A → A ⁺	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56	5,14
A ⁺ → A ²⁺	75,64	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96	47,28
A ²⁺ → A ³⁺	122,45	153,89	37,93	47,89	47,45	54,93	62,71	63,45	71,63
A ³⁺ → A ⁴⁺		217,71	259,37	64,49	77,47	77,41	87,14	97,11	98,91
A ⁴⁺ → A ⁵⁺			340,21	392,07	97,89	113,89	114,24	126,21	138,39
A ⁵⁺ → A ⁶⁺				489,98	552,05	138,11	157,16	157,93	172,15
A ⁶⁺ → A ⁷⁺					667,02	739,31	185,18	207,26	208,47
A ⁷⁺ → A ⁸⁺						871,38	953,88	239,09	264,18
A ⁸⁺ → A ⁹⁺							1103,80	1195,79	299,87
A ⁹⁺ → A ¹⁰⁺								1362,15	1465,08

VALEURS DES AFFINITES ELECTRONIQUES DES ELEMENTS

Affinités électroniques des éléments : AE/eV

H 0,754									He -0,2
Li 0,62	Be -0,2			B 0,28	C 1,27	N 0,0	O 1,46	F 3,4	Ne -0,3
Na 0,546	Mg -2,4			Al 0,46	Sc 1,38	P 0,74	S 2,08	Cl 3,62	Ar -0,4
K 0,501	Ca -1,6		Cu 1,23		Ga 1,2	As 0,8	Se 2,02	Br 3,36	Kr -0,4
Rb 0,486	Sr -0,5		Ag 1,303		Sn 1,25	Sb 1,05	Ta 1,97	I 3,06	Xe -0,4
Cs 0,471									

ELECTRONEGATIVITES (Valeurs dans l'échelle de Pauling)

H 2,1																	He
Li 1	Be 1,5											B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4	Ne
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
K 0,8	Ca 1	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2	Se 2,4	Br 2,8	Kr
Rb 0,8	Sr 1	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe
Cs 0,7	Ba 0,9	Lu	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2	At 2,2	Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Exercice 1

Un élément a moins de 18 électrons et 2 électrons célibataires dans sa configuration électronique fondamentale. Quelles sont les configurations électroniques possibles ? Identifier cet élément sachant qu'il appartient à la famille du plomb et à la période du magnésium.

Exercice 2

Le numéro atomique effectif pour un électron 4s du titane vaut 3,15 et pour un électron 3d, elle vaut 3,65. En utilisant ces résultats justifier la structure électronique de l'ion Ti²⁺ par rapport à celle de l'atome Ti.

Exercice 3

Energies d'ionisation :

- Définir l'énergie de première ionisation (E_{i1}) et celle de deuxième ionisation (E_{i2}).
- Chercher (en eV) les valeurs de l'énergie de première ionisation (E_{i1}) et de deuxième ionisation (E_{i2}) pour tous les éléments jusqu'au Krypton. Vous préciserez vos sources.
- Tracer log (E_{i1}) et log (E_{i2}) en fonction du numéro atomique Z.

Comment varie E_{i1} :

- dans une période ?
- dans une colonne ?

4 Comparer les courbes représentatives de E_{i1} et E_{i2} en fonction de Z. Que constate-t-on ? Expliquer.

Exercice 4

- Rechercher dans le tableau en annexe le numéro atomique effectif (vu par un électron de valence) des atomes suivants : Li, B, O, Ne, Na, Mg, Al, S, Sc, Fe.
- En repérant, parmi les éléments ci-dessus, ceux qui appartiennent d'une part à une même période et ceux qui d'autre part appartiennent à une même famille, vérifier si les valeurs obtenues sont conformes à l'évolution du numéro atomique effectif. Justifier cette évolution.
- Il est possible de calculer une valeur approchée du rayon moyen d'une orbitale atomique à l'aide de

l'expression suivante :

$$r = a_0 \frac{n(n + 0,5)}{Z^*}$$

Si on admet que la dimension d'un atome est égale au rayon moyen de l'orbitale la plus externe, calculer les dimensions des atomes de la question 1 en fonction de a₀. Les résultats obtenus sont-ils conformes à l'évolution du rayon atomique dans une famille et dans une période ? Expliquer.

- Classer par ordre d'énergie d'ionisation croissante Li, O, Ne d'une part et Mg, Ca, Ba d'autre part. Justifier ces évolutions.
- La charge nucléaire effective d'un électron de valence de l'ion Na⁺ vaut 6,85. Pourquoi l'énergie d'ionisation de cet ion est-elle supérieure à celle du néon bien que les deux espèces aient la même configuration électronique ?

Exercice 5

On donne, **dans le désordre**, les valeurs des énergies de première ionisation et de deuxième ionisation pour deux alcalins de la colonne 1 du tableau périodique (Na et K), et pour deux alcalino-terreux de la colonne 2 (Mg et Ca).

Elément	Energie de première ionisation (eV)	Energie de seconde ionisation (eV)
1	6,11	11,87
2	4,34	31,81
3	5,14	47,29
4	7,65	15,03

- L'énergie de première ionisation d'un atome est étroitement liée à la valeur du rapport $\frac{Z^*}{r}$ avec Z* le numéro atomique effectif "vu" par un électron de valence de l'atome étudié et r est son rayon covalent. Expliquer pourquoi ce rapport est un "bon indicateur" pour comparer des énergies de première ionisation.

	Na	Mg	K	Ca
r en pm	154	145	196	173

2. Calculer la valeur de ce rapport pour les quatre atomes étudiés.
Utiliser les résultats précédents pour donner le sens d'évolution de l'énergie de première ionisation le long d'une période du tableau périodique, puis le long d'une colonne.
3. Pour quelle raison l'énergie de seconde ionisation des alcalins est-elle supérieure à celle des alcalino-terreux ?
4. Identifier les éléments 1, 2, 3 et 4 du tableau.

Annexe :

Numéro atomique effectif Z^* pour un électron de valence (éléments des blocs s et p)

H							He
1							1.69
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.2	5.85
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
2.5	3.3	3.5	4.15	4.8	5.45	6.1	6.75
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
3.5	4.4	5	5.65	6.3	6.95	7.6	8.25

Numéro atomique effectif Z^* pour un électron de valence (éléments du bloc d)

Sc	Ti	Fe
3	3.15	3.75

DOCUMENTS SUR LEWIS ET V.S.E.P.R

REPRESENTATIONS DE LEWIS

Une méthode possible dans le cas dans le cas d'espèces à liaisons localisées.

1) Décompter le nombre d'électrons de valence (N_e) de l'espèce considérée :

Ne représente la somme des électrons de valence de chaque atome (N_v), modulée, dans le cas d'un ion, de la charge électrique $p = ze$ de celui-ci ($z < 0$ pour les anions, $z > 0$ pour les cations) :

$$N_e = \left(\sum N_v \right) - z$$

Le nombre de doublets électroniques à répartir dépend de la parité de N_e :

$$\frac{N_e}{2} \text{ doublets si } N_e \text{ est pair, } \frac{N_e - 1}{2} \text{ doublets si } N_e \text{ est impair.}$$

2) Disposer les symboles chimiques des atomes afin que les atomes terminaux entourent les atomes centraux (les atomes d'hydrogène à caractère acide sont à lier à des atomes d'oxygène si cet élément est présent, à l'atome central par défaut.

3) Utiliser d'abord les doublets pour former des liaisons simples entre atomes centraux et chacun de leurs voisins.

4) Compléter l'octet de chaque atome externe en lui rajoutant le nombre de doublets nécessaire (jamais pour l'hydrogène qui est monovalent).

Dans ce type d'écriture, les halogènes terminaux ne participent qu'à une liaison simple et ont alors besoin de trois doublets non liants supplémentaires.

5) Reporter tous les doublets restants (et l'électron célibataire quand N_e est impair) sur les atomes centraux et examiner si ceux-ci respectent ou non la règle de l'octet.

6) Envisager une ou plusieurs liaisons multiples s'il manque des électrons pour satisfaire la règle de l'octet des atomes centraux.

7) Attribuer à chaque atome sa charge formelle.

LES REGLES DE LA V.S.E.P.R

1) La figure de répulsion est telle que la répulsion des doublets liants et non liants est minimale. *La répulsion entre des doublets non liants est supérieure à la répulsion entre un doublet non liant et un doublet liant, elle-même supérieure à celle de deux doublets liants.*

2) La formulation V.S.E.P.R du composé s'exprime par une expression du type :



où m indique le nombre d'atomes X auxquels est lié l'atome central A et n celui des entités non liantes (doublets libres et électron célibataire) qu'il possède en propre.

Remarque : dans ce formalisme, les liaisons simples et multiples ne sont pas distinguées.

3) La somme ($m + n$) détermine la figure de répulsion : (cf document de cours)

(m+n)	2	3	4	5	6
figure de répulsion	linéaire	plane triangulaire	tétraédrique	Bipyramide à base triangulaire	octaédrique

TD N°5 - LIAISON CHIMIQUE

Connaissances indispensables :

- ◆ Définitions : liaison chimique ; énergie de liaison ; distance de liaison ; électronégativité
- ◆ Notion d'orbitale moléculaire.
- ◆ diagramme d'OM
- ◆ Recouvrements σ et π .
- ◆ Modèle de Lewis : règle de l'octet ; valence d'un atome, hypervalence.
- ◆ Les règles VSEPR.

Savoir faire :

- ◆ Ecriture de représentations de Lewis.
- ◆ Identifier l'atome central d'une molécule.
- ◆ Déterminer une charge formelle.
- ◆ Appliquer les règles VSEPR.
- ◆ Savoir utiliser la représentation de Cram des molécules.

Exercice 1 : Schémas de Lewis (Révisions des connaissances du lycée)

1. Pour chacune des espèces suivantes donner le schéma de Lewis (l'atome central est indiqué en gras).: HCl, H₂O, NH₃, CH₄, N₂, HCN, ClOH, CO₂, (HO)₃PO (acide phosphorique = H₃PO₄), HONO (acide nitreux = HNO₂), (HOCO)₂ (acide oxalique = H₂C₂O₄)
2. Quelle est la géométrie des molécules de méthane, d'ammoniac et d'eau ? Représenter ces molécules en utilisant la représentation de Cram (dont vous aurez rappelé les conventions).
3. Quelle différence y a t il entre une formule développée et un schéma de Lewis ? Prendre l'exemple de l'acide éthanoïque H₃C-COOH.

Exercice 2 : Schémas de Lewis et géométrie (VSEPR)

Pour chaque molécule ou ion :

Donner le schéma de Lewis (l'atome central est indiqué en gras).

En appliquant les règles de la VSEPR, donner leur géométrie (aucune de ces molécules n'est cyclique). Justifier vos réponses et faire des schémas clairs.

1. Il n'y a pas de charges formelles

Pour chacune des espèces suivantes donner le schéma de Lewis (l'atome central est indiqué en gras).:

MgF₂, HCN, HONO, H₂CO, BH₃, PCl₃, SO₂, ICl₃, XeF₄, IF₅, XeO₂F₂

Donner le schéma de Lewis (l'atome central est indiqué en gras).

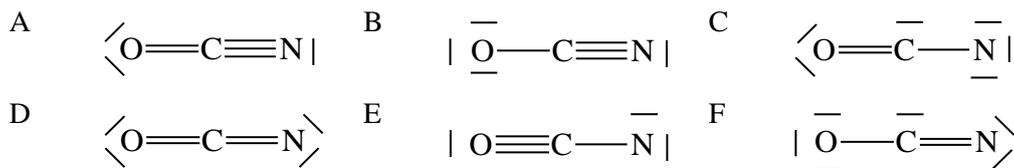
2. Les molécules ou les ions possèdent des charges formelles

CO, H₃O⁺, CN⁻, PCl₄⁺, PCl₆⁻, ICl₂⁻

Exercice 3 : Formes mésomères

On considère l'ion OCN⁻ (ion cyanate).

1. Donner le nombre d'électrons de valence de chacun des atomes et le nombre total d'électrons de valence.
2. Parmi les représentations de Lewis ci-dessous indiquer les formules qui sont incorrectes, et pour celles qui sont correctes préciser les charges formelles.



3. D'après les formules correctes sélectionnées, indiquer si la molécule est linéaire ou coudée.
4. Les formes correctes sont des formes mésomères. Montrer que l'on peut passer de l'une à l'autre par les règles de la mésomérie, en déplaçant des doublets.

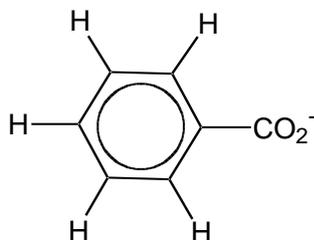
Exercice 4 : Formes mésomères

Pour chaque molécule ou ion :

Donner les formes mésomères les plus représentatives (l'atome central est indiqué en gras) .

En appliquant les règles de la VSEPR, donner la géométrie de la(ou des) forme(s) mésomère(s) les plus représentative(s) (aucune de ces molécules n'est cyclique). Justifier vos réponses et faire des schémas clairs.

HONO₂ (acide nitrique HNO₃), NO₂⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, 1,2-diméthylbenzène , H₂CCHCH₂⁺, H₂CCHCH₂⁻



Exercice 5 : Questions

1. Les angles de liaison dans le méthane, l'ammoniac et l'eau sont respectivement : 109,5°, 107,3° et 104,5°. Comparer avec l'angle dans un tétraèdre et justifier les écarts éventuels.

2. Les trois molécules BCl₃, NCl₃ et BrCl₃, bien que présentant des formules analogues, ont des géométries très différentes. Expliquer ce résultat à partir de la théorie VSEPR.

3. L'association d'atomes de brome et de fluor peut conduire à trois molécules différentes : BrF, BrF₃ et BrF₅.

3.1 Comment expliquez-vous cela ? Quelle est la géométrie de chaque molécule ?

3.2 Le fluor, le brome et l'iode sont des éléments de la colonne 17 (halogènes) ; ils ont donc, à priori, des caractères chimiques analogues. On note cependant que les composés FBr₃ et FBr₅ n'existent pas. Par ailleurs, la molécule IF₇ existe, contrairement à la molécule BrF₇. Proposer une explication à ces apparentes contradictions.

4. Dans H₂CO, l'angle H-C-H est égal à 116°, alors que l'angle H-C=O vaut 122°. Expliquer.

5. Dans l'ion hydrogénocarbonate HOCO₂⁻, on détermine deux longueurs de liaison carbone-oxygène : 124 pm et 131 pm. Donner la raison pour laquelle il n'y a que deux valeurs et attribuer ces longueurs aux liaisons que vous mettrez en évidence sur des représentations de Lewis.

Exercice 6 : Acide et base de Lewis

1. Déterminer, en utilisant les règles VSEPR, la géométrie des molécules BCl₃ et P(CH₃)₃.

2. Les deux molécules précédentes réagissent facilement pour donner le composé [Cl₃BP(CH₃)₃]. Pourquoi une liaison s'établit-elle facilement entre les atomes de bore et de phosphore ? Etudier la géométrie de ce produit de réaction.

TD N°6 - STÉRÉOCHIMIE

Connaissances indispensables :

- ◆ Formules brute, semi-développée, topologique
- ◆ Représentation de Cram, Newmann.
- ◆ Stéréoisomères.
- ◆ Conformations, configurations absolues R, S, Z et E.
- ◆ Règles de Cahn, Ingold, Prélog.

Savoir faire :

- ◆ Ecriture des formules selon les différentes conventions.
- ◆ Représentation des molécules selon les différentes conventions.
- ◆ Trouver les isomères correspondant à une formule brute.
- ◆ Savoir utiliser les différentes représentations des molécules.
- ◆ Déterminer une configuration absolue.

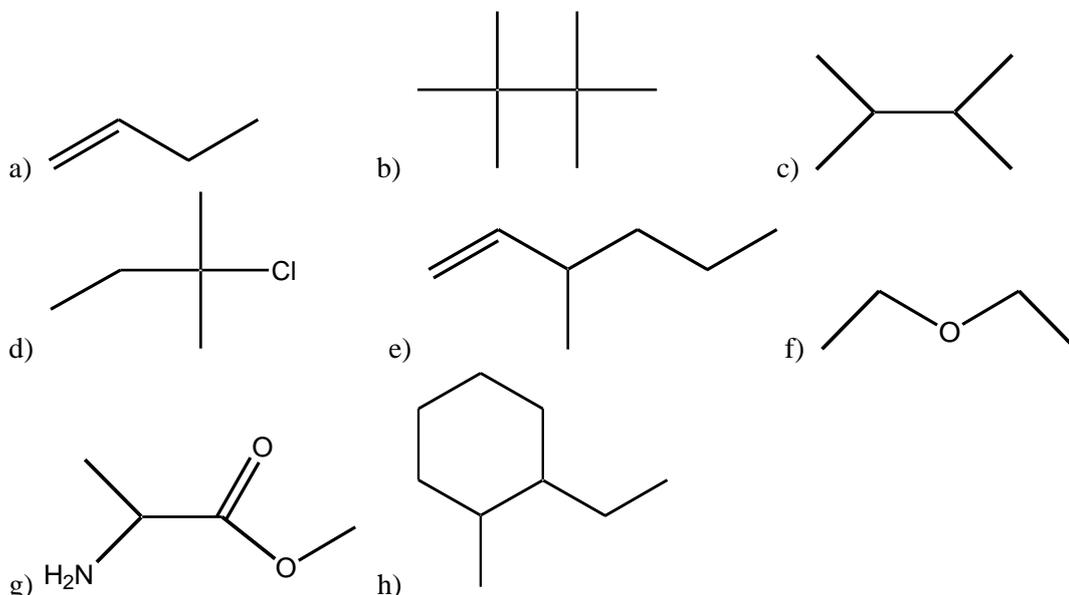
Exercice 1 : Formules brutes, semi-développées et topologiques

Pour les composés suivants, écrire les formules semi-développées puis les formules topologiques.

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CH}_3$
- d) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$
- e) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH=CH}_2$
- f) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$
- g) $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_3)$ méthylcyclohexane
- h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ bromobenzène

Exercice 2 : Formules topologiques et semi-développées

Ecrire les formules semi-développées, avec le nombre d'hydrogènes corrects, des formules topologiques suivantes :



Exercice 3 : Isomères de constitution

Ecrire les formules topologiques de tous les isomères de constitution possibles (non cycliques) des molécules suivantes :

- a) C_5H_{10}
- b) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$
- c) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Procéder avec méthode !

Exercice 4 : Conformations du butane

Représenter, en utilisant la projection de Newman, les conformations éclipsée et décalée anti du butane. Quelle est selon vous la conformation la plus stable ?

Exercice 5 : Stéréoisomères

« En quoi les points communs et les différences entre 2 stéréo-isomères de configuration influencent-ils les propriétés d'une molécule ? »

Document 1 : Stéréoisomérisation de configuration : rappels

Des stéréoisomères sont des composés ayant la même formule de constitution (formule semi-développée) mais qui diffèrent par l'agencement spatial (ou configuration spatiale) de leurs atomes.

Ils existent 2 familles de stéréoisomères de configuration : les énantiomères et les diastéréoisomères.

Des énantiomères sont des molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais non superposables. Une molécule ayant deux énantiomères est dite chirale. La chiralité peut être due à un centre stéréogène, comme un atome substitué asymétriquement (avec quatre substituants différents), qui est souvent un atome de carbone (= carbone "asymétrique"), l'une des forme est appelée énantiomère R et l'autre énantiomère S.

Des diastéréoisomères possèdent plusieurs centres stéréogènes ou une double liaison et ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

Source : Wikipédia

Document 2 : Propriétés des énantiomères

Généralement, les seules propriétés physiques (températures de fusion et d'ébullition, densité...) qui diffèrent entre deux énantiomères sont les propriétés optiques (capacité à dévier une lumière polarisée). Chimiquement, deux énantiomères ont des réactivités identiques. Mais au niveau biologique, les deux énantiomères d'une molécule, un médicament par exemple, peuvent avoir des effets physiologiques différents, voire antagoniques.

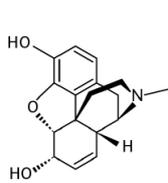
Source : Wikipédia

Document 3 : Propriétés biologiques des énantiomères

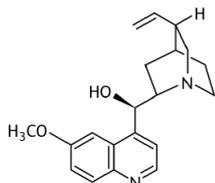
Au XIX^e siècle, on utilisait déjà des principes actifs chiraux comme la morphine, administrée comme anti-douleur et extraite du pavot ou la quinine, prescrite comme anti-paludique et extraite des écorces de quinquina. La structure chimique et tridimensionnelle de ces molécules n'était cependant pas connue. Malgré les idées énoncées par Pasteur à la fin du XIX^e, les chimistes ont mis beaucoup de temps pour comprendre que la chiralité pouvait avoir un impact considérable sur les organismes vivants. Cette prise de conscience a eu lieu dans les années 1960 avec le drame de la thalidomide, médicament qui fut administré aux femmes enceintes comme anti-vomitif, et qui provoqua chez les nouveau-nés de graves malformations. On connaît aujourd'hui la raison de ce drame : alors que l'énantiomère R est bien un anti-vomitif, l'énantiomère S est tératogène ! Beaucoup de médicaments possèdent des propriétés thérapeutiques différentes selon leur forme énantiomère. Les acides carboxyliques aromatiques comme le naproxène ou l'ibuprofène sont connus pour avoir un effet anti-inflammatoire et antipyrétique sous leur forme S et sans effet important sous leur forme R. L'administration du composé sous forme racémique est peu intéressante car le patient ingère 50 % de substance dont il ne tire aucun bénéfice mais qui au contraire possède généralement des effets secondaires. Les aminoalcools aromatiques comme le propranolol sont connus pour avoir un effet β -bloquant sous leur forme S et contraceptif masculin sous leur forme R. Ils sont donc administrés sous forme énantiopure. Les herbicides et les phéromones possèdent également des activités différentes selon leur forme énantiomère. Les progrès scientifiques permettent aujourd'hui de mieux comprendre l'influence de la chiralité dans les processus biologiques. La plupart des mécanismes font intervenir l'association entre une molécule et une protéine composée d'acides aminés chiraux dont la structure tridimensionnelle présente des cavités chirales. Deux complexes, hôte (protéine) – substrat (molécule bioactive), peuvent potentiellement se former mais ils n'ont pas la même énergie. Ce sont des complexes diastéréoisomères et la formation de l'un est prépondérante.

L'énantiomère non actif sur la protéine considérée peut toujours aller interagir sur un autre site moins sélectif, et provoquer une réponse biologique totalement différente comme un effet secondaire pour un médicament.

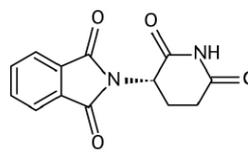
Source : Molécules chirales, stéréochimie et propriétés, André Collet, Jeanne Crassous, Jean-Pierre Dutasta et Laure Guy

Document 4 : Formules topologiques de la morphine, la quinine, le thalidomide et le propranolol


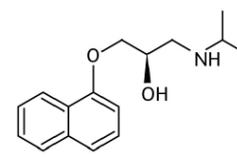
morphine



Quinine



thalidomide



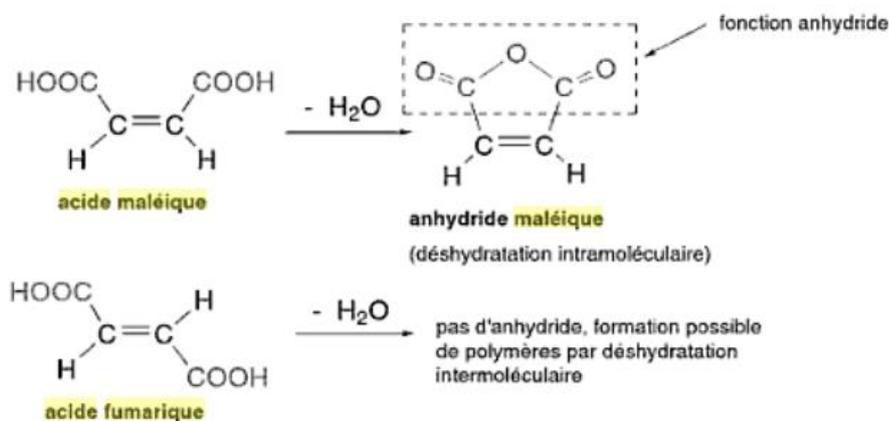
Propranolol

Document 5: propriétés des diastéréoisomères

Les diastéréoisomères possèdent le même enchaînement d'atome, la même masse molaire, mais ils se distinguent généralement par certaines de leurs propriétés physiques et chimiques.

Exemples :

- réactivité des acides maléique et fumarique



- propriétés physiques

propriété	Solubilité dans l'eau	Température de fusion	pH d'une solution à 0,7g.L ⁻¹
Acide maléique	+++	130°C	2,3
Acide fumarique	+	287°C	2,7

Questions :

- Décrire les propriétés communes/différentes de deux énantiomères.
- Présenter les propriétés communes/différentes de deux diastéréoisomères.
- En quoi les diastéréoisomères diffèrent-ils des énantiomères ?
- Pour chacune des molécules représentées dans le document 4, indiquer les centres stéréogènes (= les carbones asymétriques)

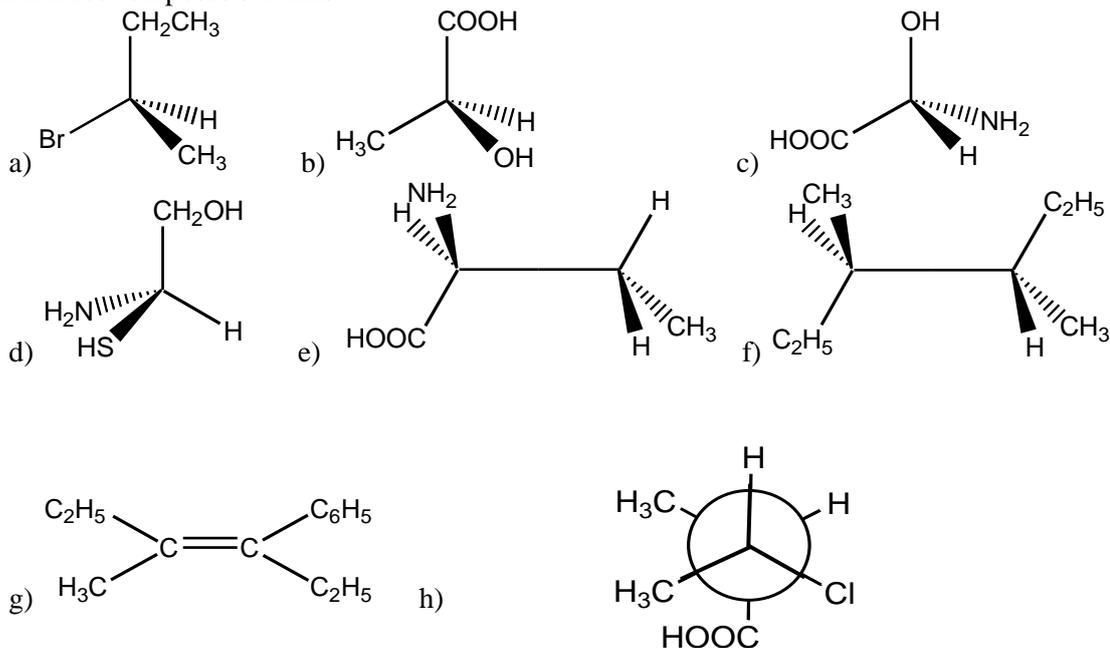
Exercice 6 : Règles de Cahn, Ingold et Prélog

Ecrire les formules développées des substituants suivants et en déduire, dans chacun des ensembles, l'ordre de priorité selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog :

- CH₃, -C(CH₃)₃, -H, -OH
- OH, -OCH₃, -CH₃, -CH₂OH
- CN, -NHCH₃, -CH₂NH₂, -OH

Exercice 7 : Descripteurs stéréochimiques (R, S, Z, E)

Pour chacun des composés suivants :



- Donner les descripteurs stéréochimiques (R, S, Z, E) aux centres stéréogènes en précisant clairement le classement des substituants.
- Combien de stéréoisomères de configuration chaque composé possède-t-il ?

Exercice 8 : Stéréoisomères

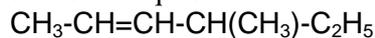
 1. En utilisant la représentation de Cram, dessiner le stéréoisomère de configuration S de la cystéine : HS-CH₂-CH(NH₂)-COOH

 2. En utilisant la représentation de Cram, dessiner le stéréoisomère de configuration (2R, 3R) de l'acide 2-amino-3-hydroxybutanoïque : H₃C-CH(OH)-CH(NH₂)-COOH

 Le carbone 2 est celui qui porte la fonction NH₂ et le carbone 3 celui qui porte la fonction OH.

Représenter ensuite tous les autres stéréoisomères en précisant les descripteurs stéréochimiques de chaque carbone et en indiquant la relation qui les lie deux à deux.

3. Représenter un stéréoisomère (au choix) du composé suivant en précisant les descripteurs stéréochimiques :



TD N° 7 - INTERACTIONS MICROSCOPIQUES

Connaissances indispensables :

- ◆ Electronégativité.
- ◆ Molécule polaire, moment dipolaire.
- ◆ Caractère ionique partiel d'une liaison.
- ◆ Changements d'état.
- ◆ Interaction de van der Waals.
- ◆ Liaison hydrogène.
- ◆ Solvatation, solubilité.

Savoir faire :

- ◆ Déterminer la polarité d'une liaison à partir des électronégativités.
- ◆ Calculer le moment dipolaire d'une molécule à partir des moments dipolaires de liaison.
- ◆ Calculer le caractère ionique partiel d'une liaison.
- ◆ Faire la liaison entre les caractéristiques d'un changement d'état et les interactions moléculaires.
- ◆ Lier la viscosité des liquides aux interactions entre molécules.
- ◆ Prédire les propriétés de solvatation des liquides

Elément	H	Li	C	N	O	F	P	Cl	Br
Electronégativité (échelle de Pauling)	2,1	1	2,5	3,0	3,5	4	2,1	3	2,8

Exercice 1 : Molécules polaires

1. La molécule LiF a un moment dipolaire $\mu = 6,28$ D et une longueur de liaison $l = 152$ pm calculez le caractère ionique de la liaison.
 2. En justifiant votre réponse, comparer le caractère ionique des liaisons LiF et HF, sachant que pour la liaison HF, il est de 40%.
- Données : 1D = 3,33 10⁻³⁰ C.m*

Exercice 2 : Polaire ou apolaire ?

1. La liaison BrF a un moment dipolaire égal à 1,3 D. Dans quel sens est polarisée cette liaison ?
2. Quel moment dipolaire peut-on attribuer aux molécules BrF₃ et BrF₅ ?
3. Indiquer la nature polaire ou apolaire des molécules suivantes : CF₄ ; NH₃ ; BF₃ ; PCl₃ ; SO₂.

Exercice 3 : Moment dipolaire total et stéréoisomères

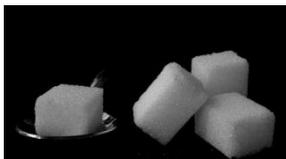
On considère la molécule PH₃Cl₂.

1. Donner la structure de Lewis de cette molécule. En déduire la figure de répulsion correspondante.
2. Que peut-on dire du moment dipolaire de la liaison P-H par rapport au moment dipolaire de la liaison P-Cl ?
3. On considère que les angles de liaisons sont ceux de la figure géométrique parfaite. Montrer qu'en plaçant différemment les atomes de H et de Cl dans la figure on peut former trois isomères de position ayant chacun des moments dipolaires différents.
4. Donner l'expression du moment dipolaire total de chacun de ces trois isomères en fonction du moment dipolaire de la liaison P-Cl : μ_{PCl} .

Exercice 4 : Les liaisons faibles et la liaison H

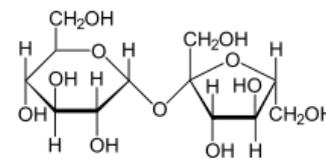
A : LE SOLIDE MOLECULAIRE "De l'eau et du sucre"

Observations expérimentales :



<http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Sugarcubes.jpg>

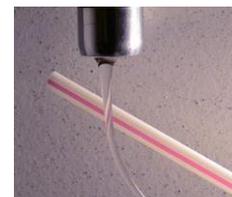
1) Le sucre est un solide moléculaire. Il est constitué de molécules de saccharose C₁₂H₂₂O₁₁. C'est un état dense de la matière : les molécules sont proches les unes des autres et organisées.



2) L'eau liquide est constituée de molécules d'H₂O. C'est un état dense de la matière : les molécules sont proches les unes des autres. Il faut apporter beaucoup d'énergie pour les séparer les unes des autres (T_{eb}

= 100 °C).

- 3) L'eau pure ne laisse pas passer le courant électrique.
- 4) Le sucre se dissout dans l'eau.
- 5) L'eau sucrée ne laisse pas passer le courant électrique.
- 6) Le filet d'eau est dévié à l'approche du bâton d'ébonite chargé.



Questions :

- a) En utilisant vos connaissances sur les solides ioniques, peut-on dire que le sucre est un solide ionique. Justifier.
- b) L'eau pure est-elle un électrolyte ? Justifier.
- c) L'énergie potentielle coulombienne entre des particules chargées peut-elle expliquer la cohésion d'un morceau de sucre ou d'un peu d'eau liquide ? Justifier.
- d) L'énergie potentielle coulombienne entre des particules chargées peut-elle expliquer l'expérience du filet d'eau ? Justifier.
- e) Peut-on expliquer la dissolution du sucre à l'aide de l'énergie potentielle coulombienne entre des particules chargées ?

<http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/maussion/elecstat/PagesFr/03Filet.html>

B : LE MODELE : LES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

B.1 INTERACTIONS ENTRE MOLECULES POLAIRES

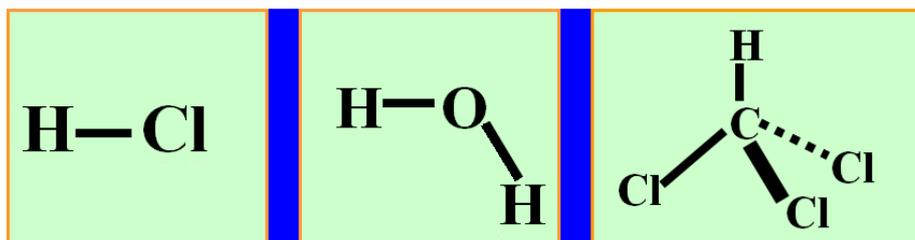
Document :

Le fait que les molécules ne se déplacent pas toujours librement comme elles le font à l'état gazeux mais qu'elles forment aussi des liquides et des solides, signifie qu'il existe des interactions entre elles. Ainsi, le fait que l'eau soit liquide à la température ambiante est la manifestation que les molécules d'eau adhèrent les unes aux autres. Pour faire bouillir l'eau nous devons apporter suffisamment d'énergie pour écarter les molécules les unes des autres. Les forces responsables de l'adhérence des molécules sont appelées forces de Van der Waals en référence au scientifique hollandais du dix-neuvième siècle qui les étudia pour la première fois.

« Le parfum de la fraise », Peter Atkins, Dunod

Questions :

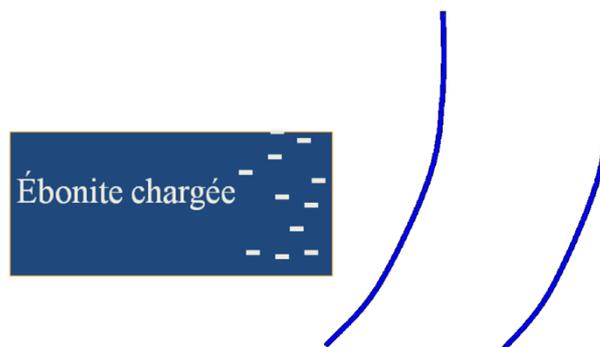
- a) Expliquer pourquoi les molécules ci-dessous sont polaires, représenter le moment dipolaire total après avoir indiqué les charges partielles à l'aide de l'échelle d'électronégativité.



- b) En déduire pourquoi, comme dit Peter Atkins, « les molécules d'eau adhèrent les unes aux autres ».

c) Retour sur la partie A, observation 6 (Déviation d'un filet d'eau par un bâton d'ébonite électrisé).

Compléter le schéma ci-contre en représentant les molécules d'eau dans le filet d'eau dévié.



B.2 INTERACTIONS ENTRE MOLECULES APOLAIRES

Document 1 :

[...] Les molécules sont composées d'atomes eux-mêmes constitués d'un minuscule noyau central chargé positivement, entouré d'un nuage d'électrons chargé négativement. Nous devons nous imaginer que ce nuage n'est pas figé dans le temps. Au contraire, il est comme un brouillard mouvant, épais à un endroit donné à un certain instant et léger au même endroit l'instant suivant. Là où brièvement le nuage s'éclaircit, la charge positive du noyau arrive à percer. Là où brièvement le nuage s'épaissit, la charge négative des électrons surpasse la charge positive du noyau. Lorsque deux molécules sont proches, les charges résultant des fluctuations du nuage électronique interagissent ; la charge positive du noyau qui pointe par endroit est attirée par la charge négative partiellement accumulée dans la partie dense du nuage électronique. De ce fait les deux molécules adhèrent. Toutes les molécules interagissent de cette façon, toutefois la force de l'interaction est plus grande entre les molécules contenant des atomes possédant beaucoup d'électrons comme le chlore et le soufre.

« Le parfum de la fraise », Peter Atkins, Dunod

Document 2 : Température d'ébullition des alcanes et masse molaire

Les alcanes sont des hydrocarbures (molécules constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène) ne présentant que des liaisons C-C simples. Leur formule brute est C_nH_{2n+2} . Voici quelques alcanes linéaires (alcanes dont la chaîne carbonée ne comporte pas de ramification (chaque atome de C n'est lié qu'à 2 autres atomes de C) :

Formule brute	Alcane	θ_{eb} (°C)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
CH ₄	Méthane	- 161,7	
C ₂ H ₆	Ethane	- 88,6	
C ₃ H ₈	Propane	- 42,1	
C ₄ H ₁₀	Butane	- 0,5	

Questions :

- D'après le document 1, les molécules apolaires interagissent quand même : pourquoi ?
- Calculer la différence d'électronégativité entre l'hydrogène et le carbone. Comparer avec la différence d'électronégativité entre l'hydrogène et l'oxygène. Les alcanes sont-ils polaires ou apolaires ?
- Compléter la dernière colonne du tableau du document 2 en calculant les masses molaires des alcanes.
- Tracer la courbe donnant la température d'ébullition en fonction de la masse molaire.
- Qu'observez-vous ?
- Comment expliquer ce constat à l'aide de l'interaction décrite précédemment ?
- Le décane est un alcane linéaire de formule brute C₁₀H₂₂. À votre avis, quel est son état physique à température ambiante ? Pourquoi ?
- La paraffine de bougie est constituée de molécules d'alcanes à chaîne linéaire. Que pouvez-vous dire sur la longueur de la chaîne carbonée de la paraffine de bougie ? Argumenter.

C : LIMITES DU MODELE : LA LIAISON HYDROGÈNE
Document : TEMPERATURES D'EBULLITION DE QUELQUES MOLECULES

	Groupe 14				Groupe 15			
Espèce chimique	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
T° ébullition (°C)	-161,5	-112	-88,5	-52	-33,4	-87,7	-62	-18

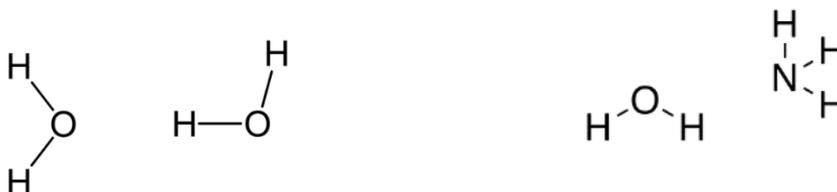
	Groupe 16				Groupe 17			
Espèce chimique	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	HF	HCl	HBr	HI
T° ébullition (°C)	100	-60,7	-41,4	-1	20	-85,1	-67	-35,5

Questions :

- A quoi correspondent les indications « Groupe 14 », « Groupe 15 », etc. ?
- De quoi la température d'ébullition des molécules du groupe 14 dépend-elle ?
- Cette propriété est-elle vérifiée pour les autres groupes ? Y a-t-il des exceptions ?
- Que peut-on en déduire ?

D : LA LIAISON HYDROGENE

La liaison hydrogène est la plus forte des liaisons intermoléculaires (10 à 235 kJ/mol). Elle se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un atome d'hydrogène lié à un atome X petit et très électronégatif (N, O ou F) et un autre atome, Y, très électronégatif et porteur d'un doublet non liant (N, O ou F).


Question :

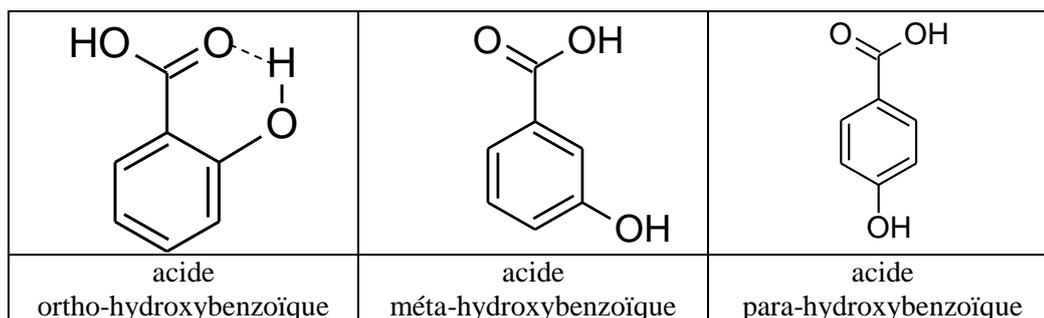
Représenter les charges partielles sur les molécules ci-dessus. Faire figurer les doublets non liants sur les atomes d'oxygène et d'azote. Enfin, à l'aide de la définition de la liaison hydrogène, la représenter symboliquement par des pointillés entre les atomes concernés.

Source :

Wikipédia ([électronégativité](#), [liaison hydrogène](#), [molécule d'eau](#), ...)

E : LA LIAISON HYDROGÈNE : EXEMPLES D'ILLUSTRATIONS
E.1 Solubilité de l'aspirine

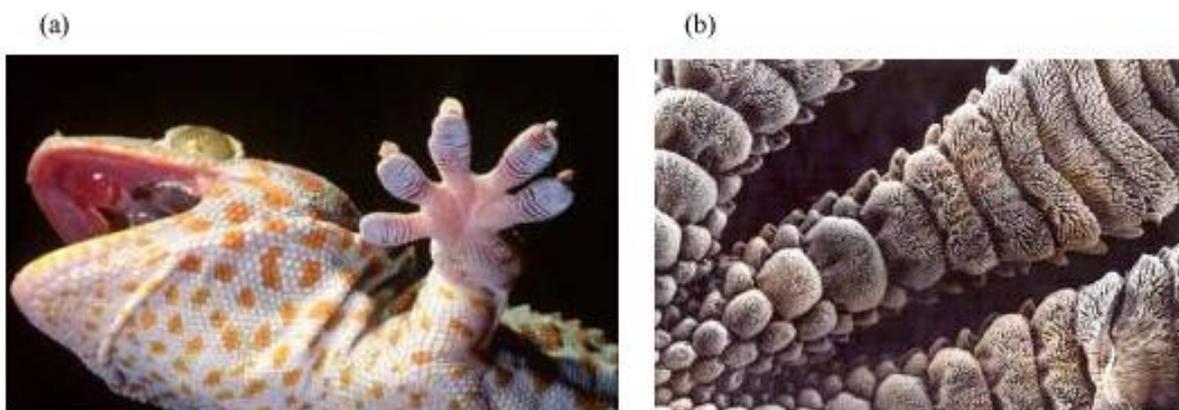
L'acide ortho-hydroxybenzoïque (acide salicylique) est moins soluble dans l'eau que ses deux isomères méta et para. Expliquez cette observation à l'aide des liaisons hydrogènes.



Source : [Chimie physique, par Philippe Courrière, Geneviève Baziard, Jean-Luc Stigliani](#)

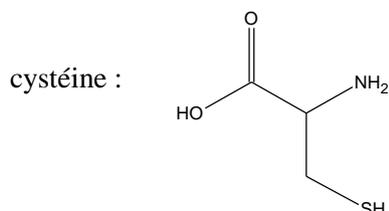
E.2 Les pattes du gecko

Une étude récente entreprise aux USA, entreprise par Autumn et ses collègues de l'Université de Berkeley [K. Autumn *et al.*, «Adhesive force of a single gecko foot-hair» *Nature*, 405 (2000) 681-685.], fait apparaître que le gecko, un lézard qui vit dans les régions tropicales, est capable de se mouvoir sur n'importe quelle surface lisse verticale ou sous un plan horizontal tout aussi lisse, par la seule action des forces de Van der Waals. [...] Les pattes du gecko (qui ne porte pas de griffes comme ses cousins de nos pays tempérés) sont terminées par cinq doigts dont l'observation au microscope électronique à balayage fait apparaître qu'ils présentent chacun environ 5000 poils de kératine par millimètre carré, qui se divisent à leur terminaison en plusieurs centaines de soies. Au total, ce lézard possède environ deux milliards de soies qui lui assurent à la fois suspension et progression.

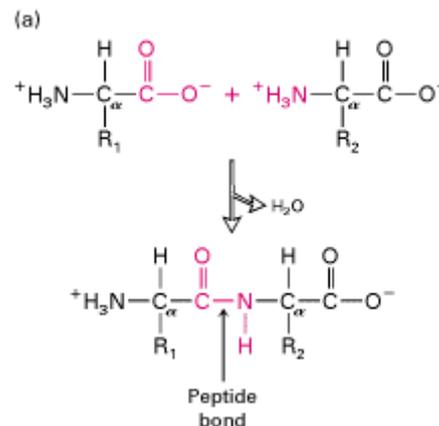


Dessous de la patte avant gauche du gecko tropical (a) et poils recouvrant le dessous des pattes vus au microscope électronique à balayage (b). (Photographies : Kellar Autumn).

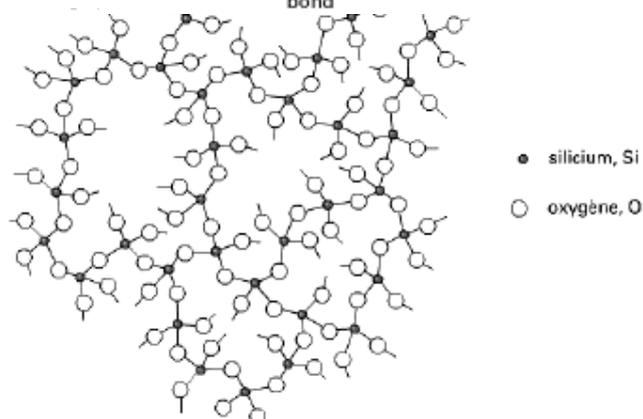
- a) La kératine est une protéine principalement constituée de cystéine. A l'aide du modèle général de liaison peptidique ci-dessous, construisez la molécule issue de l'assemblage de 3 molécules de cystéine par liaison peptidique.



liaison peptidique :



- b) A partir de la molécule construite au a) et de celle du verre donnée ci-contre, expliquez l'adhérence du gecko sur le verre.
- c) On suppose que chaque soie crée une force d'attraction de l'ordre de 20 nanonewtons. Calculez la force d'attraction exercée par les 4 pattes du lézard. Comparez à son propre poids (il ne pèse lui-même pas plus de 200 à 300 grammes).



Source :

http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-autresdocs-Collage_Barquins.html#d0e69

TD N°8 - ETAT SOLIDE**Connaissances indispensables :**

- ◆ Vocabulaire (maille, compacité, coordinence)
- ◆ Structures de base (cubique simple, cubique centrée, cubique faces centrées, hexagonale compacte)
- ◆ Sites tétraédriques et octaédriques (structures cubiques uniquement).
- ◆ Cohésion des cristaux ioniques.
- ◆ Structures covalentes : graphite, diamant.
- ◆ Structures ioniques : NaCl et CsCl.

Savoir faire :

- ◆ Déterminer le nombre de particules appartenant en propre à une maille.
- ◆ Déterminer une coordinence.
- ◆ Calculer une compacité et une masse volumique.
- ◆ Vérifier l'électronéutralité des cristaux ioniques.
- ◆ Savoir écrire la relation traduisant le contact entre les anions et les cations.

Exercice 1

Le fer solide existe sous deux formes allotropiques : le fer α et le fer γ .

1. Etude cristallographique du fer α .

Le cristal parfait de fer α est décrit par un réseau cubique centré.

- 1.1 Dessiner en perspective la maille correspondante.
- 1.2 Qu'appelle t-on paramètre de la maille a ?
- 1.3 Quelle est la coordinence de chaque atome de fer ?
- 1.4 Représenter le plan qui contient une des "grandes" diagonales du cube et passant par 2 arêtes opposées. Vous indiquerez clairement les contacts entre atomes de ce plan.
- 1.5 Quelle est la relation entre le rayon atomique R de l'atome de fer et le paramètre a de la maille? En déduire la compacité C_α du réseau cubique centré.
- 1.6 Calculer la masse volumique du fer α .

Données : $R = 0,126 \text{ nm}$
 $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$
 $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2. Etude cristallographique du fer γ

Le cristal parfait de fer γ est décrit par un réseau cubique à faces centrées.

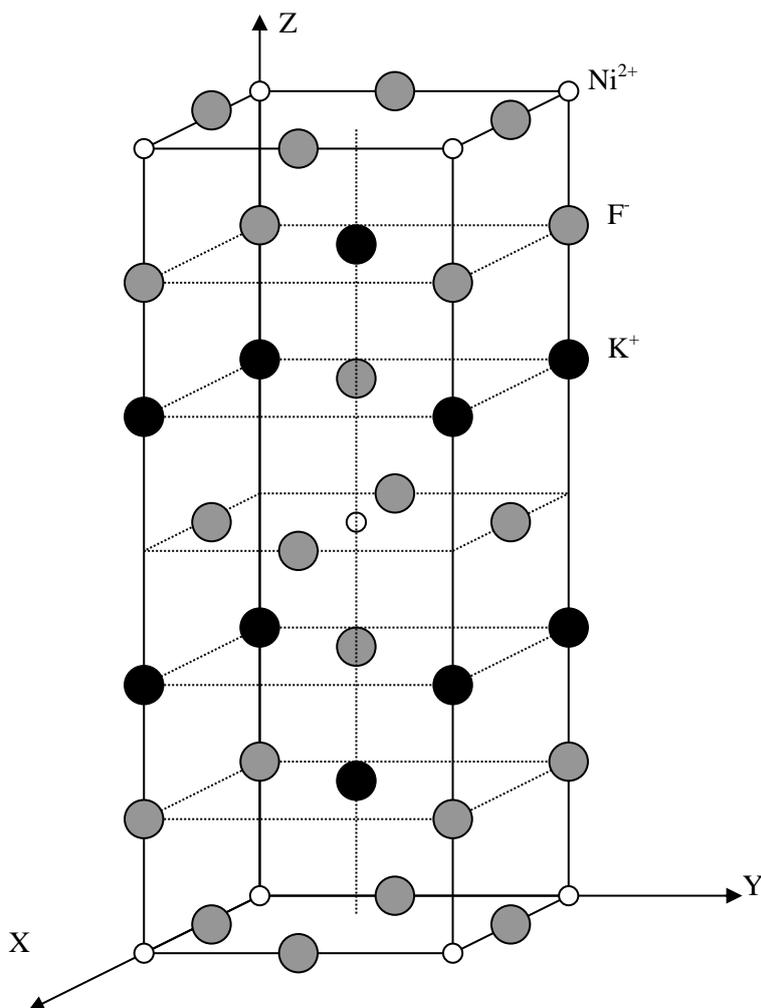
- 2.1 Dessiner en perspective la maille correspondante.
- 2.2 Quelle est la coordinence de chaque atome de fer ?
- 2.3 Représenter une face du cube en indiquant clairement les contacts entre atomes de ce plan.
- 2.4 Quelle est la relation entre le rayon atomique R de l'atome de fer γ et le paramètre a' de la maille? En déduire la compacité C_γ du réseau cubique à faces centrées.
- 2.5 Calculer la masse volumique ρ_γ du fer γ .
- 2.6 Etablir la relation entre le rapport ρ_γ/ρ_α et C_γ/C_α .

Exercice 2

La maille d'un composé ionique contenant des ions potassium, nickel et fluorure est représentée ci-dessous. La structure est caractérisée par 3 paramètres a, b et c.

Données : $R(\text{F}^-) = 136 \text{ pm}$; $R(\text{K}^+) = 133 \text{ pm}$; $R(\text{Ni}^{2+}) = 69 \text{ pm}$.

1. Vérifier l'électronéutralité de cet édifice.
2. Proposer une formule chimique pour le composé $\text{Ni}_x\text{F}_y\text{K}_z$.
3. Dans la direction Oz, les ions fluorure sont tangents aux ions nickel II et potassium. Calculer la distance minimale séparant, dans cette direction, les positions de K^+ et Ni^{2+} , puis celle de deux ions F⁻. En déduire la valeur du paramètre c.
4. Dans les plans perpendiculaires à Oz, les ions fluorure ne sont tangents qu'aux ions nickel II. Calculer les valeurs des paramètres a et b.


Exercice 3

Le fluorure de sodium NaF cristallise dans le même système que NaCl.

Sa masse volumique est de 2867 kg.m^{-3} et le rayon de l'ion sodium est $R^+ = 95 \text{ pm}$.

Données : $M(\text{F}) = 19 \text{ g.mol}^{-1}$. $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$.

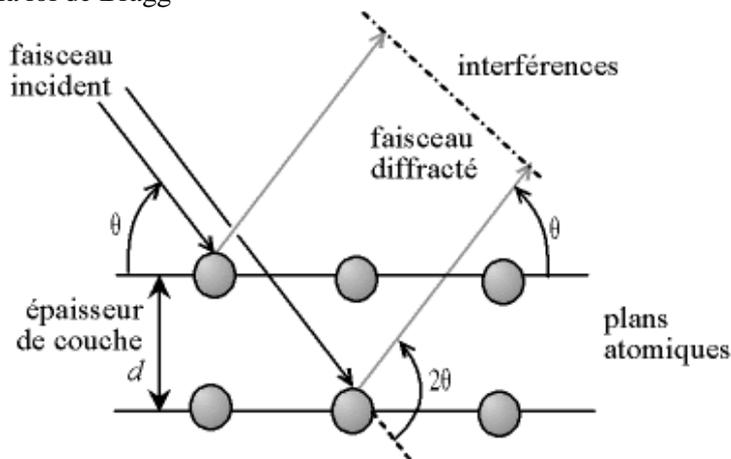
1. Décrire cette structure et calculer la valeur du paramètre de maille.
2. En déduire le rayon de l'ion fluorure R^- .
3. Vérifier que le résultat précédemment obtenu est compatible avec la condition de répulsion électrostatique entre charges de mêmes signes.

Exercice 4 : Diffraction aux rayons X

Les informations concernant la maille et la structure d'un cristal proviennent essentiellement des résultats de la diffraction des cristaux par les rayons X. La façon la plus simple consiste à analyser les cristaux sous forme de poudre. La relation géométrique entre le rayon X et la structure du cristal est alors donnée par la loi de Bragg donc le document 1 donne un schéma illustratif :

Loi de Bragg : $n\lambda = 2 d \sin \theta$

Doc 1 : Illustration de la loi de Bragg

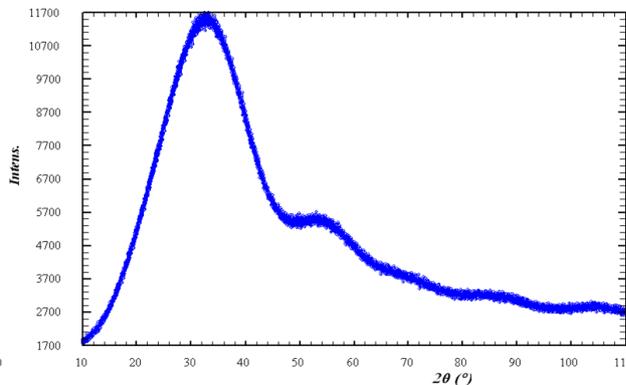
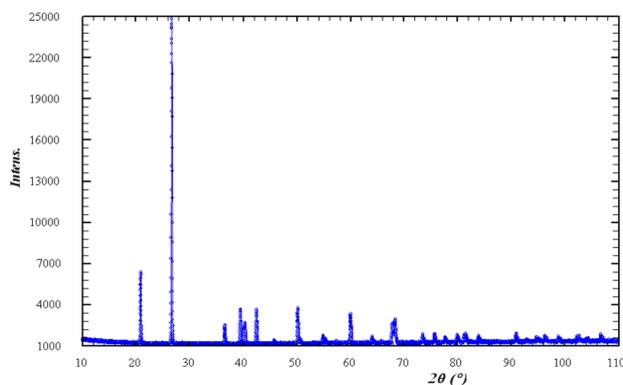


Si le faisceau incident de rayons X à la longueur d'onde λ rencontre une famille de plans d'atomes du cristal parallèles et séparés de la distance d , alors il y aura diffraction si l'angle du rayon incident et l'angle du rayon diffracté sont égaux à θ de telle sorte que la loi de Bragg est respectée. n est l'ordre de diffraction.

Les documents 2 et 3 correspondent aux diffractogrammes simulés pour les poudres de quartz et de verre diffractées par des rayons X de longueur d'onde égale à $\lambda = 183,88$ pm.

Doc2 : Diffractogramme d'une poudre de quartz

Doc 3 : Diffractogramme d'une poudre de verre



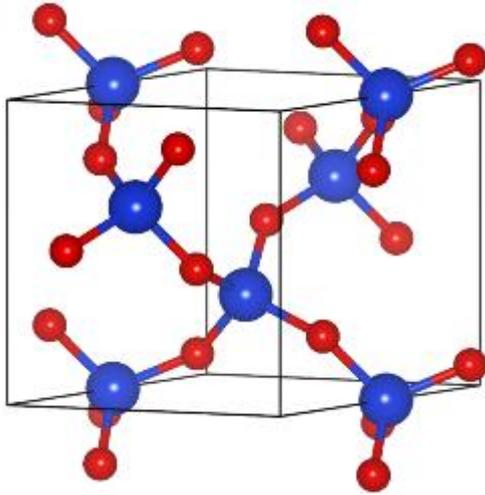
Questions :

- a) Quelle est la composition chimique du quartz et du verre ?
- b) Différencier le solide amorphe du solide cristallin. Comment expliquer vous la différence de diffractogramme et la différence de cristallisation.
- c) Pourquoi y-a-t'il plusieurs pics dans le diffractogramme de la poudre de quartz ?

La maille conventionnelle du quartz est donnée dans le document 4.

- d) Le quartz est-il un solide ionique, métallique, moléculaire ou covalent ?
- e) En faisant l'hypothèse d'une maille quadratique (paramètres "a" côté du carré de base et "c" hauteur) et sachant que le paramètre c est associé au premier pic du diffractogramme, en déduire une valeur approchée de c.
- f) La masse volumique du quartz étant de $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$, donner une valeur approchée du paramètre de maille a.

Doc 4 : maille conventionnelle du quartz (Si représenté par une « grosse » sphère et O par une « petite » sphère).



Source : <http://commons.wikimedia.org/wiki/>, <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx4.html>,
<http://sciencetonnante.wordpress.com/2011/05/09/le-verre-cet-inconnu/>

PARTIELS ET EXAMENS

PARTIEL N°1 – Octobre 2013 (1h30)

Données :

$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
 $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $1 \text{ u} = (1/N_A) \text{ g}$
 Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{He}) = 2$; $Z(\text{Li}) = 3$; $Z(\text{Be}) = 4$

Exercice 1 : Structure de l'atome

Le cuivre ($Z=29$) possède deux isotopes stables et un isotope instable dont certaines caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Nombre de masse	63	64	
Masse atomique en u	62,939	63,930	64,928
Abondance isotopique en %			31
Période radioactive en h	∞	12	∞

1. Compléter les trois cases vacantes du tableau en justifiant vos réponses.
2. Calculer les masses molaires, en g mol^{-1} , de chacun des isotopes (détailler votre calcul) et de l'élément cuivre.
3. Donnez la composition des espèces suivantes : ${}^{64}_{29}\text{Cu}$ et ${}^{63}_{29}\text{Cu}^{2+}$.
4. Expliquer en 5 lignes maximum pourquoi les valeurs masses atomiques exprimée en u sont légèrement inférieures au nombre de masse. (je ne crois pas qu'ils sauront répondre)

Exercice 2 : Spectres

1. Les phrases suivantes sont-elles vraies ou fausses, justifier clairement mais brièvement.
 - a. Une radiation électromagnétique du domaine de l'ultra-violet est plus énergétique qu'une radiation visible.
 - b. Tous les spectres des lampes (utilisées au quotidien) émettant une lumière blanche sont des spectres continus.
 - c. L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental est égale à $-13,6\text{eV}$.
 - e. Les raies d'une même série du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène correspondent à des sauts énergétiques de l'électron d'un même niveau d'énergie E_m initial vers un niveau d'énergie E_n quelconque.
 - f. Pour une même série du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, la plus grande longueur d'onde émise correspond au plus grand saut énergétique de l'électron.

Exercice 3 : Spectres de l'atome d'hydrogène et d'un ion hydrogénoïde

1. Dans l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron à l'état fondamental est égale à $-13,6 \text{ eV}$.
 - 1.1 Quelle est en eV la quantité d'énergie qu'il doit absorber pour passer :
 - 1.1.1 de l'état fondamental au premier état excité ?
 - 1.1.2 du premier état excité à l'état ionisé ?
 Vous préciserez à quelles valeurs du nombre n correspondent les différents niveaux d'énergie (état fondamental, premier état excité, état ionisé) dont on parle dans ces questions.
 - 1.2 Quelles sont les longueurs d'onde des raies du spectre d'émission correspondant au retour :
 - 1.2.1 de l'état ionisé au premier état excité ?
 - 1.2.2 du premier état excité à l'état fondamental ?
2. On envoie une radiation monochromatique de longueur d'onde $\lambda_{1,5} = 23,7 \text{ nm}$ sur un ion hydrogénoïde dans son état fondamental, ce qui a pour effet d'exciter l'ion et de permettre à son électron d'atteindre le niveau $n=5$.

On rappelle que l'énergie d'un électron dans un ion hydrogénoïde est donnée par la formule :

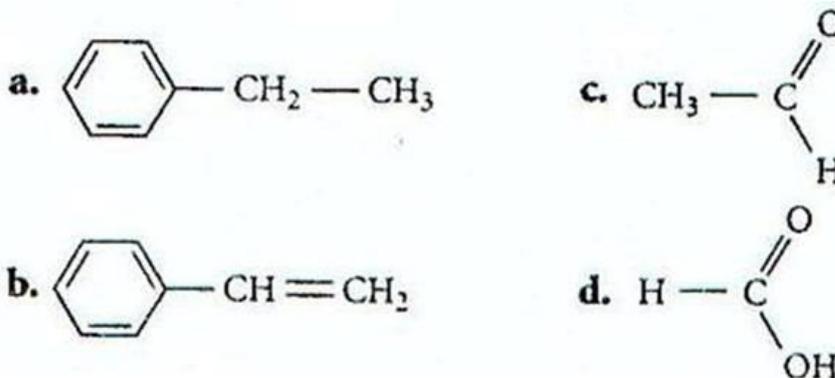
$$E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2} \quad \text{avec } E_0 = 13,6 \text{ eV} \text{ et } n \text{ un entier naturel non nul}$$

Faire des schémas clairs en précisant bien les angles de liaisons. On fera les commentaires qui s'imposent sur les valeurs réelles des angles.

2. **Molécule plane ou non ?**

A l'aide de la méthode VSEPR, analyser chacun des **carbones** des molécules suivantes afin de connaître leur formule VSEPR et leur géométrie.

En déduire, dans chacun des cas, si la molécule complète (tous les atomes) peut être plane.



3. **Longueurs de liaison différentes**

L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénite AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-}

- 3.1 Donner une représentation de Lewis la plus stable de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.
- 3.2 Dans le cas de l'ion arséniate AsO_4^{3-} donner les formes mésomères les plus représentatives (celles qui ont le moins de charges formelles).
- 3.3 Combien de liaisons AsO différentes y a-t-il dans chacun de ces deux ions ? Justifier.
- 3.4 Quel est l'ion pour lequel la longueur As-O est la plus longue ? Justifier vos réponses.

PARTIEL N°3 – Janvier 2014 (2h)

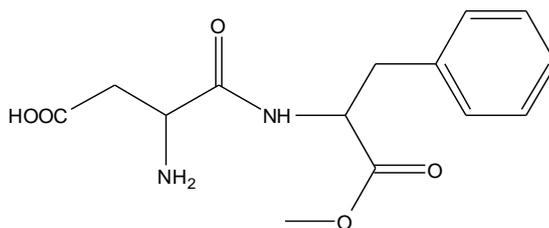
Données générales : Extrait de la classification périodique :

Notes: (1) basé sur le ¹²C
(2) état physique du corps pur simple à 25 °C et 1,013 bar : noir = solide (sauf Be et Hg : liquide); vert = gaz; gris = préparé par synthèse

1 pm = 10⁻¹² m

Exercice 1 : Stéréoisomérisation

1. L'aspartame, représenté en formule topologique plane, est l'édulcorant intense utilisé dans les boissons dites light.



1.1 Donner la formule semi développée de l'aspartame.

1.2 Indiquer quels sont les carbones asymétriques et pour chacun d'eux classer les différents substituants en utilisant les règles de Cahn Ingold et Prélog.

1.3 Seul le stéréoisomère de descripteurs stéréochimiques (= configuration absolue) (S, S) a un goût sucré. Représenter en projection de Cram ce stéréoisomère de configuration en justifiant clairement votre réponse.

1.4 Dessiner de la même manière, (Cram) un énantiomère et un diastéréoisomère de cette molécule, en précisant leurs descripteurs stéréochimiques (=configuration absolue).

2. Préciser le descripteur stéréochimique Z ou E des molécules suivantes en justifiant brièvement vos réponses.

Molécule A	Molécule B

Exercice 2 : Moments dipolaires et Interactions faibles

1. On s'intéresse aux halogénures d'hydrogène HX. Vous disposez des longueurs de liaison et des moments dipolaires de chacune des molécules.

HX	HF	HCl	HBr	HI
μ/D	1,85	1,05	0,80	0,40
d/pm	92	135	140	160

1.1 Calculer le caractère ionique partiel de la liaison dans chacune de ces molécules.

1.2 Justifier l'évolution du caractère ionique partiel dans ces différentes molécules.

Données : charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

2. Soit la molécule de dichlorobenzène $C_6H_4Cl_2$ (= une molécule de benzène, cycle à 6 C où tous les angles sont égaux à 120° et où 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de chlore).

2.1 Montrer qu'en plaçant différemment les atomes de H et de Cl on peut former trois isomères de position. Donner le schéma de Lewis et la géométrie de ces 3 isomères.

2.2 Représenter et calculer le moment dipolaire total de chacun de ces isomères, sachant que le moment dipolaire de la liaison C-Cl est égal à 1,5 D. Le moment dipolaire des liaisons C-H sera négligé. Faire des schémas en indiquant la valeur des angles, multiples de 60° , entre les différentes directions des liaisons C-Cl et détailler vos calculs.

3. Vous disposez des informations suivantes :

Molécule	Masse molaire /g.mol ⁻¹	Moment dipolaire/D	Teb/°C
Propane C ₃ H ₈	44	0	- 42
Ethanamine CH ₃ CH ₂ NH ₂	45	1,2	17
Ethanol CH ₃ CH ₂ OH	46	1,7	78

3.1 Après avoir fait le bilan de toutes les forces intermoléculaires (en précisant très clairement la nature des interactions, pas seulement les noms) qui existent dans chacun de ces composés, interpréter les valeurs des températures d'ébullition de ces 3 molécules les unes par rapport aux autres.

3.2 Pourquoi faut-il comparer des molécules de masses molaires voisines ?

Exercice 3 : Cristallographie

1. Le cuivre cristallise dans un système cubique à faces centrées, et le paramètre de la maille a vaut 361 pm.

1.1 Représenter la maille.

1.2 Quelle est la multiplicité N du cuivre dans cette maille ?

1.3 Exprimer en fonction des données la masse volumique ρ du cuivre puis faire le calcul numérique en g.cm⁻³.

1.4 Indiquer où les atomes de cuivre sont en contact sur une section de la maille judicieusement choisie et représentée sur votre copie. En déduire une relation entre le paramètre de la maille a et le rayon R(Cu) de l'atome de cuivre. Calculer R(Cu) en pm.

2. On considère l'alliage cuivre-argent, dont la structure est également cubique à faces centrées, des atomes d'argent remplaçant les atomes de cuivre aux huit sommets (coins) dans le motif initial.

2.1 Donner les configurations électroniques fondamentales du cuivre et de l'argent.

2.2 Ces éléments appartiennent-ils à la même famille (justifier) ?

2.3 Le rayon atomique de l'atome d'argent est R(Ag) = 144 pm. La tendance générale d'évolution du rayon atomique dans la classification périodique est-elle vérifiée si l'on compare ce rayon à celui du cuivre calculé au 1.4 ?

2.4 Représenter la maille de l'alliage. Calculer la multiplicité N₁ des atomes de cuivre et celle N₂ des atomes d'argent dans cette maille. En déduire la formule de cet alliage du type Ag_xCu_y.

2.5 En supposant que les contacts entre atomes restent les mêmes que ceux définis à la question 1.4, calculer le paramètre de la maille a' (en pm puis en cm) de cet alliage.

2.6 Exprimer en fonction des données la masse volumique ρ' de cet alliage puis faire le calcul numérique en g.cm⁻³.

Données : masses molaires atomiques M(Cu) = 63,5 g.mol⁻¹ et M(Ag) = 108 g.mol⁻¹

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$