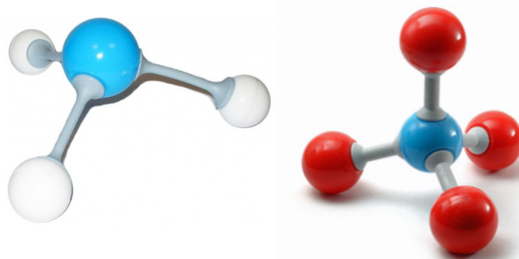


ATOMES ET MOLÉCULES



EXERCICES

Chapitre 1

1 MASSE MOLAIRE DU NICKEL

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

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

Isotope	Abondance (%)
^{58}Ni	68,0769
^{60}Ni	26,2231
^{61}Ni	1,1399
^{62}Ni	3,6345
^{64}Ni	0,9256

- 1) Rappeler la définition du terme : isotope.
- 2) Dans la notation ^A_ZX , 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 (déduite du nombre masse, en rappelant l'incertitude de cette détermination).
- 4) Calculer la masse molaire du nickel naturel. Évaluer l'incertitude de votre résultat et le vérifier dans une table de données.

2 TABLEAU PÉRIODIQUE ET CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES

- 1) Pour les éléments situés dans les cinq premières périodes de la classification périodique, seules des orbitales atomiques de type s , p et d interviennent pour écrire la configuration électronique des atomes.
Schématiser les cinq premières lignes du tableau périodique, sous la forme d'un tableau vierge. Indiquer les numéros des colonnes selon la numérotation officielle. Rappeler la définition d'un bloc s , p ou d , et localiser ces blocs sur votre schéma.
Dans la suite de l'exercice, on inscrira progressivement les éléments rencontrés à la bonne place dans ce tableau.
- 2) En chimie organique, les éléments les plus courants ont pour symboles C, H, O, N, S, P. Nommer ces éléments et les situer dans le tableau périodique ; en déduire leur numéro atomique et leur nombre d'électrons de valence.
- 3) Le strontium (Sr) est l'élément alcalino-terreux succédant au calcium (Ca, $Z = 20$). En déduire quel est le numéro atomique du strontium et son nombre d'électrons de valence.
- 4) Dans certaines classifications périodiques anciennes, l'organisation était telle que l'élément zinc Zn ($Z = 30$), était situé en-dessous de l'élément calcium Ca ($Z = 20$). Inscrive ces éléments dans le tableau périodique moderne, puis écrire la configuration électronique des atomes de ces

éléments. Justifier alors, au moins partiellement, que ces éléments aient pu autrefois être regroupés dans une même colonne.

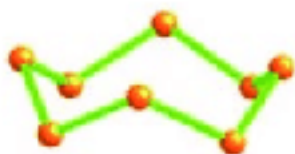
- 5) Sachant que l'iode est le quatrième halogène, déterminer son numéro atomique. En déduire sa configuration électronique et son nombre d'électrons de valence.
- 6) Déterminer la configuration électronique d'un atome de manganèse, qui est le premier élément de la colonne n°7 de la classification. Combien le manganèse a-t-il d'électrons de valence ?

3 SOUFRE ET CINABRE

Le soufre est connu depuis l'antiquité, car on peut le trouver à l'état natif au voisinage des zones volcaniques. C'est vers la fin des années 1770 qu'Antoine de Lavoisier attribue au soufre le statut d'élément chimique.

Le corps simple peut se présenter sous de nombreuses formes selon son mode d'obtention : cristaux ou aiguilles jaune pâle, poudre jaune mat (fleur de soufre)...

Au niveau microscopique, le soufre est constitué d'entités que l'on peut modéliser selon le dessin suivant :



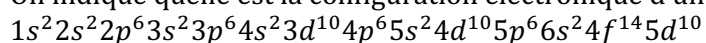
Le numéro atomique du soufre est $Z = 16$.

- 1) Déterminer la position du soufre dans le tableau périodique (numéro de ligne, numéro de colonne).
- 2) Combien un atome de soufre admet-il d'électrons de valence ?
- 3) Le soufre est-il un métal ou un non-métal ? Quelle est la nature de l'entité dessinée ci-dessous ? Quelles sont les liaisons chimiques mises en jeu pour assurer la cohésion d'un cristal de soufre ?
- 4) Quel est le numéro atomique de l'élément situé juste au-dessus du soufre dans la classification ? Quel est cet élément ? Comparer son électronégativité à celle du soufre.
- 5) Quel est le numéro atomique de l'élément situé juste à droite du soufre dans la classification ? Quel est cet élément ? Comparer son électronégativité à celle du soufre.

Le cinabre

Le cinabre est un minéral d'origine volcanique de formule HgS , se présentant sous la forme de cristaux rouge vif. Il s'agit du minerai de mercure le plus important.

On indique quelle est la configuration électronique d'un atome de mercure Hg isolé :



- 6) Quel est le numéro atomique du mercure ?
- 7) Si on admet la liaison chimique dans le cinabre comme ionique, quels sont les ions constituant le cinabre HgS ? Pour répondre à cette question, on indique que l'ion du soufre possède une configuration électronique identique à celle du gaz noble de plus proche numéro atomique.

4 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 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%).

La configuration électronique d'un atome de tantale est, conformément à la règle de Klechkowski : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^3$.

L'atome

- 1) Donner la composition du noyau de l'isotope majoritaire du tantale.
- 2) Déterminer, en justifiant précisément, les coordonnées de l'élément tantale dans la classification périodique.
- 3) Quelle est la masse molaire de l'élément tantale ?
- 4) Le niobium (symbole Nb) a pour numéro atomique $Z = 41$. Comment justifier simplement que tantale et niobium ont longtemps été confondus ?
- 5) Quels sont les électrons de valence du tantale ? Justifier.

Les composés du tantale

Il existe de très nombreux composés du tantale, parmi lesquels Ta_2O_5 , $\text{Ta}(\text{OH})_5$, TaBr_3 , TaF_5 ou $[\text{TaF}_7]^{2-}$.

- 6) Dans ces composés la liaison chimique est-elle a priori de nature covalente ou ionique ?
- 7) Déterminer l'ion du tantale présent dans chacun de ces cinq composés.
- 8) Quel est l'ion le plus courant *a priori* pour le tantale ?

Le métal et sa réactivité

- 9) Le tantale possède la plupart des propriétés physiques caractéristiques des métaux. Citer ces propriétés.

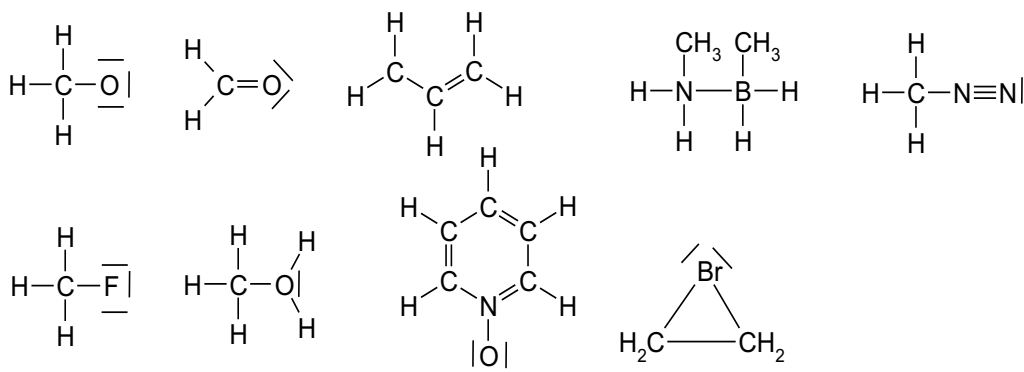
Le tantale métallique est presque insensible aux attaques chimiques et il est seulement attaqué par des solutions concentrées d'acide fluorhydrique HF pour donner des ions $[\text{TaF}_7]^{2-}$. En effet, si l'on place du tantale fraîchement décapé dans un tube à essai et que l'on ajoute de l'acide fluorhydrique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

- 10) Écrire l'équation de la réaction entre le tantale et l'acide fluorhydrique.

Chapitre 2

5 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, deux peuvent être écrites par une autre formule mésomère équivalente. Lesquelles ? Écrire l'autre formule mésomère en question et conclure sur les longueurs de liaisons.



6 MÉSOMÉRIE

Dans un nombre important de composés chimiques, la description 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 dans le document « Longueurs de liaisons moyennes dans les molécules », que l'on consultera pour cet exercice.

- 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.
 - c) Le méthylazide $CH_3 - N_3$ dérive de l'ion azide. Rechercher les différentes formules mésomères et expliquer pourquoi l'une d'entre elles n'a qu'une contribution limitée dans la description de la molécule.

7 ÉCRITURE DE LEWIS ET GÉOMÉTRIE DE MOLÉCULES ET D'IONS

On s'intéresse dans cet exercice aux molécules ou ions moléculaires suivants :

- a) Entités diatomiques : O_2 , N_2 , CO , CN^- ;
 - b) Entités à atome central d'indice de coordination $n \leq 4$: CO_2 , O_3 , SCN^- , NH_3 , BF_3 , $AlCl_3$, H_2CO , NO_2 , NO_2^+ , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- , SO_2 , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$;
 - c) Entités à atome central d'indice de coordination $n \geq 5$: PCl_5 , SF_4 , SF_6 , IF_5 .
- 1) Écrire la structure de Lewis de toutes les entités ci-dessus. Écrire toutes les formules mésomères qui vous paraissent représentatives le cas échéant.
 - 2) Déterminer la géométrie de toutes les molécules du b) le plus précisément possible.
 - 3) Pour toutes les molécules neutres des a) et b), déterminer si elles sont polaires ou apolaires. Pour celles qui sont polaires, représenter le vecteur moment dipolaire.

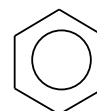
Donnée : $Z(Mn) = 25$

8 BENZÈNE ET MOLÉCULES DÉRIVÉES

Le benzène

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

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



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

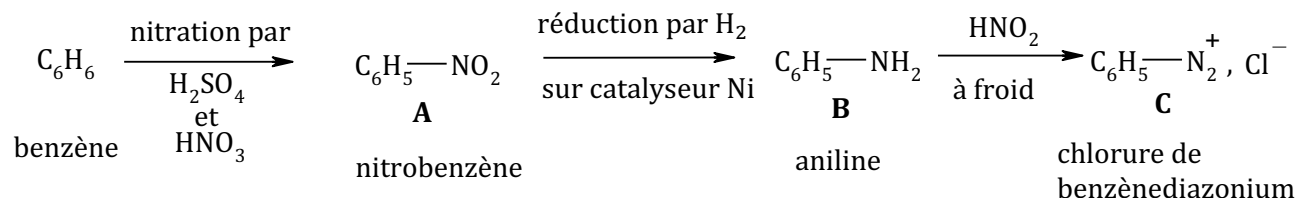
Le cyclopentadiène

- 2) Le cyclopentadiène (C_5H_6) est constitué d'un cycle à cinq atomes de carbone. Proposer une structure de Lewis pour cette molécule. Les longueurs de liaison C-C sont-elles identiques ?
- 3) En arrachant un proton H^+ sur le carbone comportant les deux atomes d'hydrogène, on obtient la **base conjuguée** du cyclopentadiène : l'anion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$. Les longueurs de liaison C-C sont parfaitement identiques pour cet anion, dont le cycle constitue un pentagone régulier. Rendre compte de cette propriété grâce à des structures de Lewis appropriées.
- 4) L'anion cyclopentadiényle fait partie de la famille des composés aromatiques, mais pas le cyclopentadiène. Par comparaison avec le benzène, proposer une interprétation.

Quelques dérivés substitués du benzène

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

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

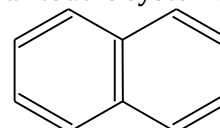


- 5) Écrire les différents composés **A**, **B**, **C** selon Lewis.
- 6) Étudier la géométrie autour de l'atome d'azote lié au cycle benzénique dans **A**, **B** et **C**.

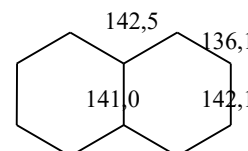
Le naphthalène

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

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



- 7) Trouver deux formules mésomères sans séparation de charges qui participent aussi à la description de cette molécule.
- 8) Les longueurs de liaisons mesurées expérimentalement dans le benzène sont reportées ci-contre (en pm). Les formules mésomères permettent-elles de rendre compte du fait que l'une des liaisons est nettement plus courte que les autres ?



Chapitre 3

9 LIAISONS HYDROGÈNE

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

10 FORCES INTERMOLÉCULAIRES ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

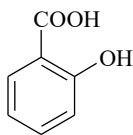
1) Températures de fusion ou d'ébullition

Interpréter les observations suivantes :

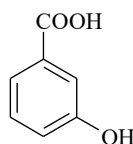
- a) À 25°C sous pression atmosphérique, le difluor et le dichlore sont des gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide.
- b) La température d'ébullition des alcanes linéaires augmente avec le nombre d'atomes de carbone, comme le montre ce tableau :

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

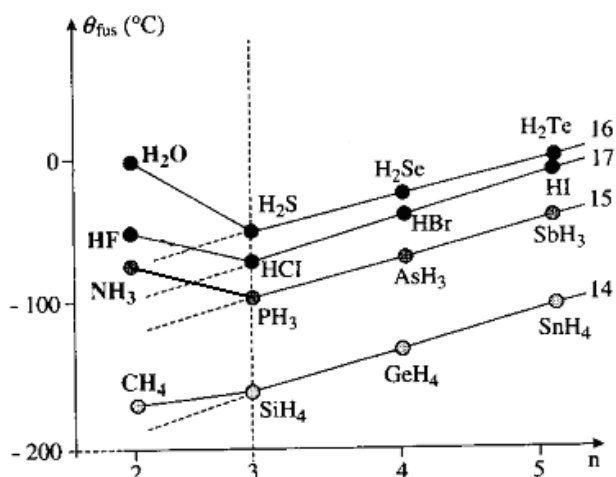
- c) La température d'ébullition baisse avec la ramification : $T_{eb} = 36^\circ\text{C}$ pour le pentane ; $T_{eb} = 30^\circ\text{C}$ pour le méthylbutane ; $T_{eb} = 9^\circ\text{C}$ pour le diméthylpropane.
- d) Le (*E*)-1,2-dichloroéthène bout à 40°C, alors que son diastéréo-isomère (*Z*) bout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



acide 3-hydroxybenzoïque : 203°C



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



On interprétera notamment :

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

2) Miscibilité de solvants organiques avec l'eau

L'eau est miscible avec le méthanol, l'éthanol, la méthanimine, l'éthanamine, l'acide acétique (éthanoïque), l'acétone (propanone)... mais pas (ou peu) avec le pentane, l'éther ($C_2H_5OC_2H_5$), le tétrachlorométhane, le dichlorométhane...

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

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

3) Solubilité de gaz dans l'eau

Le tableau ci-dessous donne la solubilité de différents gaz dans l'eau, sous une pression de 1 bar. Interpréter les importantes différences observées.

Gaz	CO ₂	SO ₂	NH ₃
$s/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,77	31,1

11 CARACTÈRE HYDROPHILE ET LIPOPHILE

La valeur de la constante de partage P d'une espèce chimique entre l'octan-1-ol et l'eau, liquides quasiment non miscibles, est couramment utilisée pour estimer le caractère hydrophile ou lipophile d'une espèce donnée.

On donne ci-dessous un extrait d'une table donnant le logarithme décimal de P .

espèce	méthanol	éthanol	propan-1-ol	butan-1-ol	pentan-1-ol	éthoxyéthane
$\log P$	-0,77	-0,31	+0,25	+0,88	+1,51	+0,83

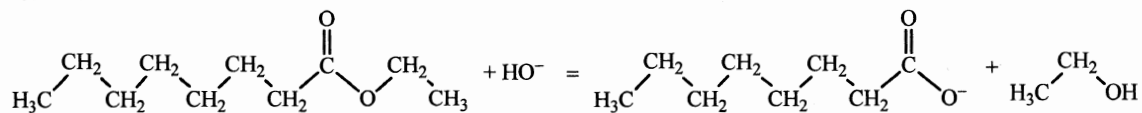
On donne la formule semi-développée de l'éthoxyéthane : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

- Donner la formule semi-développée de l'eau, de l'octan-1-ol, et de toutes les molécules figurant dans le tableau. Expliquer pourquoi toutes ces molécules possèdent des moments dipolaires très voisins les uns des autres.
- Rappeler la définition de la constante de partage P .
- Définir le caractère hydrophile et lipophile d'une espèce. D'après le tableau ci-dessus, classer les espèces par pouvoir hydrophile ou lipophile croissant.

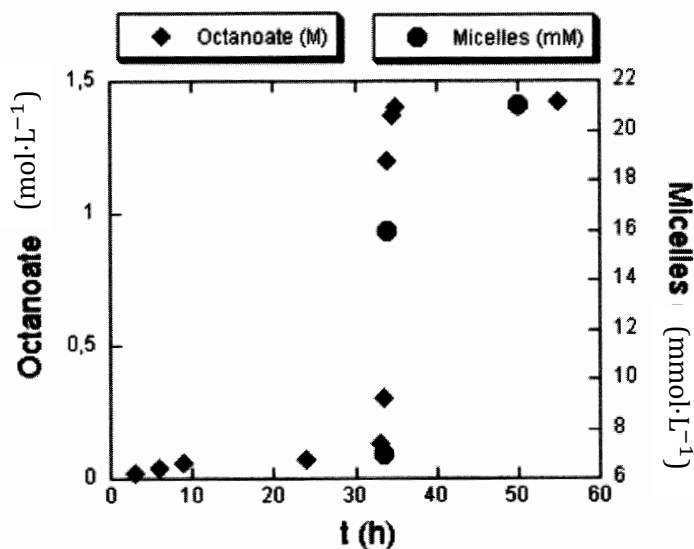
- 4) Interpréter votre classement en lien avec la structure des molécules, en insistant sur la nature des interactions mises en jeu.

12 AUTOCATALYSE MICELLAIRE LORS D'UNE RÉACTION DE SAPONIFICATION

L'hydrolyse basique de l'octanoate d'éthyle (un ester) par la soude, conduit à de l'octanoate de sodium et de l'éthanol. La transformation peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



Un mélange initialement biphasique de 6 mL d'octanoate d'éthyle et de 20 mL de solution aqueuse de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est agité lentement à 100°C , de sorte que la frontière séparant les deux phases demeure visible. Après 34 h d'évolution, le mélange est monophasé. On enregistre au cours du temps les concentrations en octanoate de sodium et en micelles d'octanoate de sodium. On obtient la courbe suivante.



Référence : Chimie PCSI, Prépas sciences, Choubert/Finot, Ellipses

- 1) Pourquoi l'ion octanoate peut-il être qualifié d'amphiphile ?
- 2) Déterminer les quantités de matière initiales des réactifs. Quelle concentration en ions octanoate est attendue dans l'état final si la réaction est quantitative ?
- 3) Proposer une interprétation à l'allure de la courbe cinétique fournie. Déterminer la valeur de la concentration micellaire critique de l'ion octanoate.

Données concernant l'octanoate d'éthyle : masse molaire : $M = 172 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; densité : $d = 0,878$