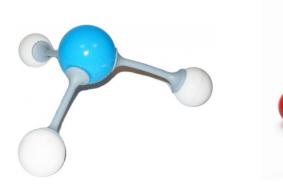
ATOMES ET MOLÉCULES



PLAN DU COURS

Chapitre 1 : Atomes et classification périodique des éléments

I Constitution d'un atome

II Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental

- 1) Les orbitales atomiques (OA)
- 2) Le principe d'exclusion de Pauli
- 3) Configuration électronique, règle de Klechkowski
- 4) Électrons de valence, électrons de cœur

III Structure de la classification périodique des éléments

IV Conséquences : que déduire de la position d'un élément dans le tableau périodique ?

- 1) Nombre d'électrons de valence
- 2) L'électronégativité
- 3) Les corps simples : métaux, non-métaux, métalloïdes
- 4) Conclusion : modélisation de la liaison chimique

Capacités à maîtriser à l'issue de ce chapitre :

Citer les éléments des périodes 1 à 3 du tableau périodique (nom, symbole, numéro atomique) Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique

Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique

Chapitre 2 : Les molécules

I Écriture de Lewis des molécules

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

II Détermination de la géométrie des molécules par la méthode VSEPR

III Polarité des molécules

- Moment dipolaire d'une liaison Pourcentage d'ionicité
- 2) Moment dipolaire d'une molécule

Capacités à maîtriser à l'issue de ce chapitre :

Citer l'ordre de grandeur de longueurs et d'énergies de liaison covalente Établir un ou des schémas de Lewis pertinent(s) pour une molécule ou un ion Identifier et représenter les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales

Prévoir et interpréter les structures de type AX_n avec $n \leq 4$ et $\mathrm{AX}_p\mathrm{E}_q$ avec p+q=3 ou 4 Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu

Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique d'une molécule

Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule

Chapitre 3: Forces intermoléculaires

I Présentation des forces intermoléculaires

- Les interactions de van der Waals Polarisabilité
- 2) La liaison hydrogène

II Les solvants moléculaires

- 1) Caractéristiques principales des solvants
- 2) Miscibilité totale, partielle ou nulle
- 3) Mise en solution d'un corps moléculaire
- 4) Mise en solution d'un solide ionique

III Température de changement d'état des corps purs

IV Molécules amphiphiles

- 1) Définition, exemples
- 2) Mise en solution d'espèces amphiphiles, micelles Concentration micellaire critique
- 3) Principe de la détergence
- 4) Stabilisation des émulsions
- 5) Membranes cellulaires

Capacités à maîtriser à l'issue de ce chapitre :

Lier la polarisabilité d'un atome à sa position dans le tableau périodique

Lier qualitativement la valeur des énergies d'interactions intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules

Prévoir ou interpréter les températures de changement d'état de corps purs moléculaires par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène

Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques Interpréter la miscibilité totale, partielle ou nulle de deux solvants

Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique

Déterminer une constante de partage

Réaliser une extraction un lavage, et les interpréter en termes de solubilité, miscibilité, constante de partage, ou log *P*

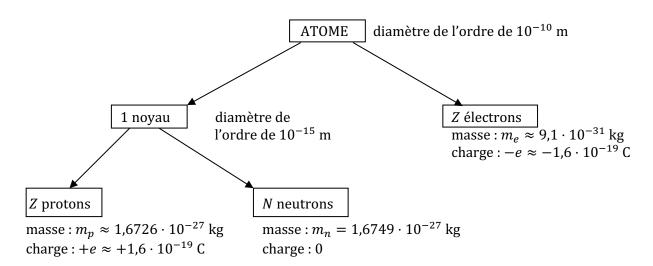
Prévoir le caractère amphiphile une entité à partir de sa structure

Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphiles (micelle, bicouche, membrane cellulaire)

Comparer et interpréter, en lien avec la structure des entités, les propriétés physiques d'espèces chimiques amphiphiles (concentration micellaire critique, solubilité)

Décrire la structure d'une émulsion en distinguant phase dispersée et phase continue Interpréter les propriétés détergentes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles

Document 1: Constitution d'un atome



On retiendra:

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

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

On appelle <u>élément chimique</u> l'ensemble de tous les atomes comportant **le même numéro atomique**.

À chaque élément chimique est associé un nom et un symbole.

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

Le nombre total de nucléons (protons et neutrons), noté A = Z + N, est appelé <u>nombre de masse</u>.

On utilise la notation ${}^A_Z Y$ pour désigner un isotope de l'élément de symbole Y et de numéro atomique Z, possédant un nombre de masse A.

Exemples:

élément	isotopes stables	Abondance naturelle moyenne (%)
hydrogène	¹ ₁ H ² ₁ H	99,9885 0,0115
carbone	¹² C ¹³ C	98,93 1,07
oxygène	160 170 80 180	99,757 0,038 0,205
chlore	³⁵ Cl ³⁷ Cl	75,78 24,22

Document 2: La mole et la masse molaire

❖ Définition (valable à partir du 20 mai 2019) :

La mole est un nombre d'entités exactement égal à $6,02214076 \times 10^{23}$. Ce nombre est appelé nombre d'Avogadro.

Remarque : La définition précédente était la suivante : « La mole est un nombre d'entités égal au nombre d'atomes contenus dans exactement 12 g de carbone 12 ($^{12}_{17}$ C). »

Cette définition imposait que l'on soit capable de mesurer ce nombre d'atomes, ce qu'on ne savait faire au-delà d'une précision de 9 chiffres significatifs. Le nombre d'Avogadro n'était donc pas connu précisément. La nouvelle définition conserve les chiffres connus... et fixe tous les suivants arbitrairement à la valeur 0.

Constante d'Avogadro

La constante d'Avogadro est le nombre d'Avogadro affecté de l'unité mol^{-1} :

$$N_a = 6.02214076 \times 10^{23} \,\mathrm{mol}^{-1}$$

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

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

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

Validité de l'approximation

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

Le nucléide pour lequel l'approximation $M(AX) \approx A \text{ g·mol}^{-1}$ est relativement la moins bonne est l'hydrogène 1. En effet, dans ce cas, il n'y a qu'un proton, pas de défaut de masse... On mesure ainsi :

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

Autres exemples:

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

$$M(^{16}_{10}) \approx 15,995 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (écart 0,03\%)}$$

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

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

L'approximation $M\binom{A}{\square}X$ $\approx A$ g·mol $^{-1}$ est donc excellente. En comparant cette valeur à la masse molaire de tous les nucléides connus, on constate qu'elle ne s'en s'éloigne jamais de plus de 0,1 g·mol $^{-1}$. On retiendra donc :

Masse molaire d'un **isotope** de nombre de masse *A* :

$$M(\stackrel{A}{\square}X) \approx (A \pm 0.1) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Masse molaire d'un élément

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

Exemple: masse molaire du chlore (abondances lues dans le document « constitution d'un atome »)

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

Document 3: Les éléments « super-lourds »

« Si le principe de création d'un noyau lourd est simple, sa mise en œuvre est complexe et le taux de réussite extrêmement faible : prendre un atome qui en bombarde un autre, de sorte que les deux noyaux fusionnent. Pour améliorer la probabilité de réussite, la cible est choisie lourde et le projectile léger. Des milliards de tirs seront nécessaires pour espérer un tir au but!

En 2011, deux équipes internationales de scientifiques s'activent pour trouver l'élément 119 et même

- Équipe 1 : Europe, Norvège, Japon et États-Unis, travaillant au German GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschun;
- Équipe 2 : Américains et Russes, travaillant au Joint Institute for Nuclear Research à Dubna en Russie. Les deux équipes reçoivent la même quantité de matière initiale (10 mg de berkélium). Cette matière sera bombardée par un faisceau de titane. Un atome de titane (22), doit fusionner avec un atome de berkélium (97) pour créer l'élément 119 (22+97).

Deux problèmes majeurs se posent : parmi les milliards d'atomes de titane focalisés sur le noyau de berkélium, pratiquement tous passent à côté. Pour réussir, il en faut un qui fusionne sans casse. Et alors, deuxième problème, il faut détecter cet événement parmi les milliers d'autres.

En fait, c'est l'observation de la famille des éléments créés par la désintégration du noyau 119 ou 120 qui permet de détecter la présence de ces éléments. Un casse-tête supplémentaire.

La réussite viendra si au moins un atome est synthétisé. Cependant, il faudra sans doute beaucoup de temps à une autre équipe pour répéter l'expérience afin que la découverte soit confirmée. En outre, le temps de vie de l'élément sera si court qu'il est plus que probable qu'il ne sera pas caractérisé chimiquement.

On comprendra le défi en sachant que plus un élément est lourd et plus sa longévité (demi-vie) est

- Lors de la découverte du 106, les équipes créaient un atome par jour qui durait moins de 20 secondes (la moitié de la matière se transforme en éléments plus légers en 20 secondes).
- Pour le 118, c'était un atome par mois et la longévité était de 1,8 ms.

Malgré toutes ces difficultés, les savants pensent pourtant que les éléments 119 et 120 ne sont pas la fin du tableau périodique de Mendeleïev. » (d'après Science Daily, 11/2011)

Physique Confirmation pour l'élément 117

natre ans. C'est le temps qu'il a fallu aux physiciens de la collaboration internationale de l'accélérateur d'ions lourds du GSI, à Darmstadt, en Allemagne, pour confirmer la découverte de l'élément chimique dont le noyau contient 117 protons [1]. Une équipe de l'accélérateur de Doubna, fié l'expérience et utien Russie, avait annoncé l'avoir fabriqué en 2010. Mais pour qu'un élément chimique obtienne une place officielle dans le tableau périodique, deux expériences indépendantes doivent être menées. Les physiciens

du GSI ont utilisé une cible formée de quelques milligrammes de berkélium-249, qui contient 97 protons. Ils l'ont d'abord bombardée avec un faisceau de titane-50 (22 protons) dans l'espoir de synthétiser, par fusion de deux noyaux, l'élément 119. Après plusieurs mois d'insuccès, ils ont modilisé un faisceau de calcium-48 (20 protons). Parmi les milliards d'événements alors enregistrés, deux noyaux de l'élément 117 ont été produits. Ils ont survécu quelques millisecondes avant de se désinté-

grer en une succession d'autres noyaux. La suite consistera à mettre au point d'autres faisceaux et d'autres cibles afin de fabriquer des éléments plus lourds encore. Les physiciens sont en effet motivés par des développements théoriques qui prédisent qu'à partir de 120 protons, les noyaux seraient plus stables. Toutefois, comme la probabilité de synthèse décroît avec le nombre de protons, il faudra sans doute encore patienter quelques années avant d'y parvenir. ■ **Philippe Pajot**

[1] J. Khuyagbaatar et al., Phys. Rev. Lett., 112, 172501, 2014.

Nº 489 • JUILLET-AOÛT 2014 | La Recherche • 17

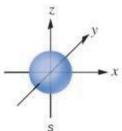
Les affirmations de découverte des éléments 113, 115, 117 et 118 sont satisfaites"

Cette annonce faite le 30 décembre permet de compléter la septième ligne du tableau périodique avec ces nouveaux éléments chimiques.

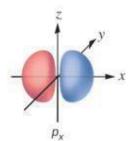
N°508 - Février 2016 : La Recherche

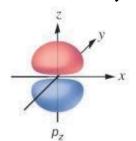
Document 4: Les types d'orbitales atomiques

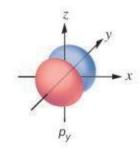
1 orbitale *s*



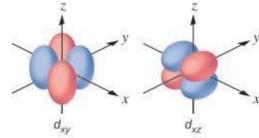
3 orbitales p

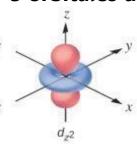


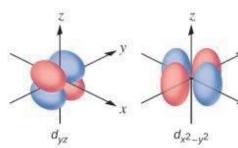




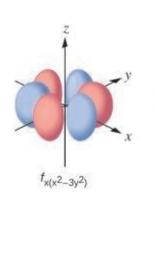
5 orbitales *d*

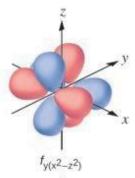


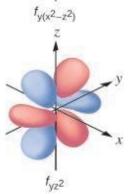


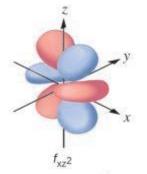


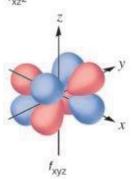
7 orbitales *f*

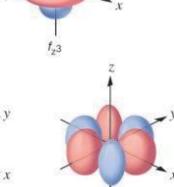








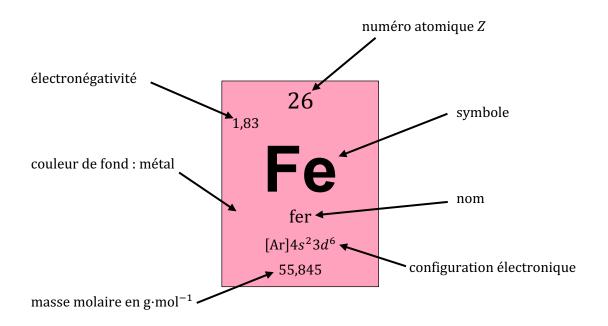




 $f_{y(3x^2-y^2)}$

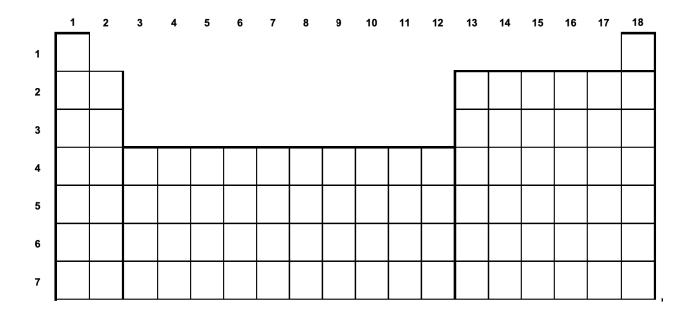
Document 5 : Le tableau périodique des éléments

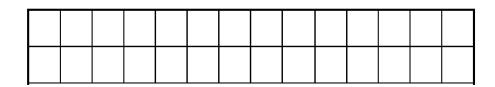
	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H Hydrogen 1.008																		Pe Helium 4.003
2	3 Li Lithium 6.94	Be Beryllium 9.012								non	metal metal	s 🚃		5 B Bo ron 10.81	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
3	Na Sodium 22.990	Mg Mg Magnesium 24.305									taloid	s		13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.085	Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 C I Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948
4	19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078		SC Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn 2inc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	Ge Ge manium 72.630	33 AS Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.97	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
5	37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62		39 Y Yttrium 88.906	Zr Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	Mo Molybdenul 95.95	43 Tc nTechnetium [97]	Ruthenium 101.07	Rh Rhodium 102.906	Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	53 Te Tellurium 127.60	53 lodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
6	55 CS Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	* 57 - 70	71 Lu Lute tium 174.967	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Ta nta lum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 OS Osmium 190.23	78 r Iridium 192.217	79 Pt Platinum 195.084	80 Au _{Gold} 196.997	81 Hg Me rcury 200.592	81 Thallium 204.38	82 Pb Le ad 207.2	Bi Bi Bismuth 208.980	Po Polonium [209]	At At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
7	87 Fr Francium [223]	Ra Ra Radium [226]	** 89 - 10:	103 Lr Lawrendur [262]	104 Rf Rutherfordum [267]	105 Db Dubnium [270]	106 Sg Seaborgium [269]	107 Bh Bohrium [270]	108 Hs Hassium [270]	109 Mt Meitnerium [278]	DS Darmstadtur [281]	Rg Roentgeniu [281]	112 Cn (285)	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	MC Mc Moscovium [289]	116 Lv Livemorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oga ne sson [294]
,	*Lanthan	nide serie	Lanthanum	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Ne ody mi ur	Pm Promethium	62 Sm	63 Eu Europium	64 Gd	65 Tb	66 Dy Dysprosius	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb Ytterbium	1		
*	*Actinide	e series	89 AC Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 Uranium 238.029	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 ES Einsteiniu (252)	167.259 100 Fm Femium [257]	168.934 101 Md Mendelevi [258]	173.045 1 0 2 N O No belium [259]			



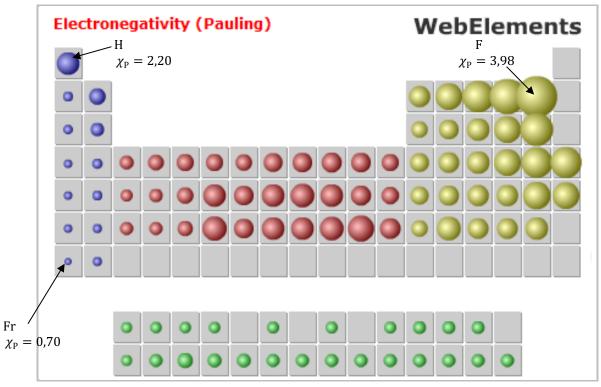
Document 6 : Structure du tableau périodique

Document à compléter





Document 7 : Évolution de l'électronégativité dans le tableau périodique



(tiré du site www.webelements.com)

L'échelle de Pauling (1932)

Dans cette échelle, l'électronégativité est exprimée à partir des propriétés énergétiques de molécules diatomiques.

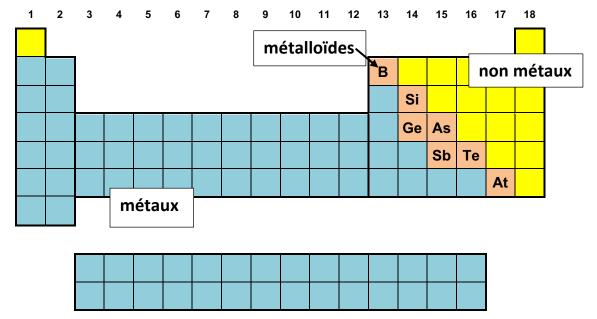
La différence d'électronégativité entre deux éléments A et B est définie par :

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

 $k_P=1~{\rm eV}^{-1}~{\rm et}~D_{XY}$ représente l'énergie en électronvolts de la liaison entre X et Y. Cette définition nécessite une valeur de référence, fixée conventionnellement à 2,20 pour l'élément hydrogène. Il faut également choisir le *signe* de la différence $\chi(A)-\chi(B)$ par une connaissance préalable du sens de polarisation de la molécule AB.

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

Document 8: Métaux, non métaux et métalloïdes



Les **<u>métaux</u>** sont des corps qui possèdent la plupart des propriétés suivantes :

- ils sont solides dans les CNTP (sauf le mercure), opaques et réfléchissants, de couleur grise (sauf l'or et le cuivre);
- ils sont malléables (facilement déformables) et ductiles (étirables en fils);
- ils sont bons conducteurs de l'électricité;
- ils sont bons conducteurs thermiques;
- ce sont de bons réducteurs (sauf les métaux nobles);
- leurs oxydes sont basiques.

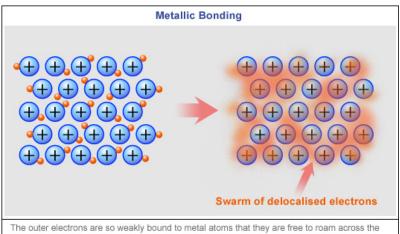
Les **non-métaux** ont la plupart des propriétés suivantes :

- dans les CNTP certains sont gazeux, d'autres solides et l'un est liquide (dibrome) ;
- leurs couleurs sont variées;
- ceux qui sont solides ne sont pas malléables (ils sont durs et/ou cassants);
- ce sont des isolants électriques et thermiques ;
- leurs oxydes sont acides.

On distingue en général une troisième catégorie de corps simples, les **métalloïdes**, qui ont des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux :

Les <u>métalloïdes</u>, dont le représentant le plus important est le **silicium**, sont des corps présentant certaines propriétés des métaux (aspect brillant, couleur grise), certaines propriétés des non-métaux (cassants), et certaines propriétés intermédiaires (conductivité électrique moyenne, oxydes amphotères...).

Certains métalloïdes comme le silicium sont des semi-conducteurs : leur conductivité électrique augmente quand la température augmente (alors que pour les métaux, elle baisse) ou bien par « dopage » du matériau avec des impuretés appropriées. Ces propriétés sont notamment utilisées dans le domaine de l'électronique.



The outer electrons are so weakly bound to metal atoms that they are free to roam across th entire metal. Having 'lost' their outer electrons, individual metal atoms are more like positive ions in a swarm of communal electrons.

Document 9 : Méthode de Lewis

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

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



Bien entendu, les structures à atome central ne concernent que certaines molécules simples, et il existe des arrangements beaucoup plus complexes (chaînes d'atomes, cycles...). On adaptera la méthode à ces cas-là au fur et à mesure qu'on les rencontrera.

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

† 1ère étape : dénombrer les doublets à placer

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

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

- ❖ 2ème étape : écrire la structure avec des liaisons simples entre A et les X_i
- ❖ 3ème étape : placer les doublets restants provisoirement en tant que doublets non liants :
 - **d'abord** sur les atomes périphériques X_i pour compléter leur octet ;
 - **s'il en reste**, sur l'atome central A.

4ème étape : si nécessaire, constituer des liaisons multiples

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

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

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

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

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

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

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

† 6ème étape : déterminer les meilleures formules mésomères

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

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

Document 10 : Longueurs de liaison moyennes dans les molécules

Les distances moyennes $d_{\rm AB}$, relatives aux trois éléments carbone, azote et oxygène, sont données ciaprès en fonction du caractère simple, double ou triple de la liaison A - B :

A-B	$d_{ m A-B}$ en pm	$d_{ m A=B}$ en pm	$d_{{ m A}\equiv { m B}}$ en pm
C-C	154	134	120
C-N	147	126	116
C-O	143	120	113
N-N	145	125	110
N-O	145	120	-
0-0	147	121	-

Document 11 : Pourcentage de caractère ionique des molécules d'halogénure d'hydrogène

А-В	μ en D	L en pm	charge partielle $\delta e = \frac{\mu}{L}$ en C	%I
H-F	1,82	92	$6,59.10^{-20}$	41
H–Cl	1,08	127	$2,83.10^{-20}$	18
H-Br	0,79	142	$1,85.10^{-20}$	12
H–I	0,38	161	7,86.10 ⁻²¹	5

Document 12: Méthode VSEPR

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

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

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

Énoncé du principe :

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

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

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

Tableau : les structures de référence de la VSEPR

Remarque: Au programme de PCSI, seules les structures correspondant à n=2, 3 et 4 sont exigibles.

- La méthode :
- ❖ <u>1ère étape : écrire la molécule selon Lewis</u> (voir document : Méthode de Lewis)
- **2**ème étape : déterminer la structure de référence, le type VSEPR et en déduire la géométrie adoptée par la molécule

Pour cela, on note:

- *p* le nombre **d'atomes X liés** à l'atome central A (peu importe que les liaisons soient simples, doubles, hybrides...);
- q le nombre **de doublets non liants** portés par A.
- \Rightarrow La somme n=p+q donne le *nombre de coordination*, dont on déduit la structure de référence et ses angles caractéristiques dans le tableau ci-dessus ;
- \Rightarrow On note $\mathbf{AX}_p\mathbf{E}_q$ le **type VSEPR** de la molécule (cette notation doit impérativement figurer);
- \Rightarrow On dessine la molécule, à partir de la structure de base en remplaçant q directions par des doublets non liants. On obtient alors la **géométrie** de la molécule en considérant les atomes qui restent.

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

3ème étape : préciser la mesure des angles

- Indiquer sur le dessin les valeurs des angles **entre les liaisons**, en tenant compte d'éventuelles déformations de la structure de référence. On se base pour cela sur l'ordre de caractère répulsif :

doublet non liant > liaison double > liaison simple >> électron célibataire.

- Comparer les longueurs de liaison, notamment entre A et des atomes X identiques.

Attention : lorsqu'il y a plusieurs formules mésomères, ne pas oublier qu'il faut raisonner sur l'hybride de ces formules mésomères, notamment pour repérer des liaisons d'égale longueur et de caractère répulsif identique.

Document 13 : Forces intermoléculaires

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

entre 100 et 1000 kJ·mol⁻¹

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

Bien retenir les deux ordres de grandeur!

entre 0,1 et $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Ces interactions sont généralement intermoléculaires, mais elles peuvent aussi se produire entre des parties d'une même molécule. On les qualifie alors d'**intra**moléculaires. On les appelle parfois les interactions de faible énergie, par opposition aux trois forces de cohésion principales de la chimie : métallique, covalente et ionique.
- Les interactions de faible énergie se classent en deux catégories :

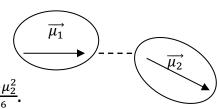
A. Les forces de van der Waals

- typiquement entre 0,1 et 4 kJ·mol⁻¹, parfois jusqu'à 20 kJ·mol⁻¹ pour des molécules très polarisables comme I₂
- s'exercent à longue portée, mais l'intensité décroît rapidement avec la distance (énergie en $\frac{1}{46}$ dans les liquides, où *d* est la distance entre les centres de gravité des molécules)

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

1) Les forces dipolaires de Keesom

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



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

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

2) Les forces de polarisation de Debye

Préalable : définition de la polarisabilité atomique α

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

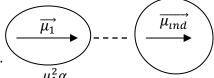
$$\overrightarrow{\mu_{ind}} = \alpha \times \vec{E}$$

 $\overrightarrow{\mu_{ind}} = \alpha \times \overrightarrow{E}$ Remarque : L'unité SI de la polarisabilité est le $C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$, mais on utilise couramment le volume de polarisabilité $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ en m³.

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

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

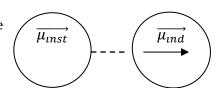
Les forces de Debye sont des interactions dipôle permanent/ dipôle induit. Une molécule apolaire est en effet polarisée au voisinage d'une molécule polaire car celle-ci crée un champ local.



Les deux dipôles s'attirent... L'énergie potentielle est proportionnelle à $\frac{\mu_1^2 \alpha}{d^6}$

3) Les forces de dispersion de London

La force de London est une force de nature quantique, qui existe



toujours entre deux molécules. Elle correspond à une coordination de leurs nuages électroniques. On peut en donner une perspective « classique » : c'est une interaction dipôle instantané/ dipôle induit. En effet, le nuage électronique d'une molécule A ne



cessant, selon une description classique, de fluctuer, il peut apparaître un déplacement temporaire du barycentre électronique, créant un moment dipolaire instantané $\overrightarrow{\mu_{inst}}$. On se retrouve alors dans la situation du 2) : cela induit un moment dipolaire dans la molécule B voisine et il en résulte une force attractive

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

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

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

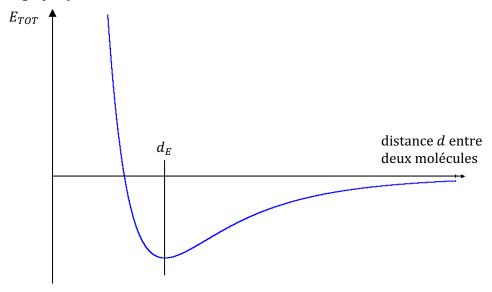
On rappelle que les gros atomes (à gauche ou en bas du tableau périodique) sont les plus polarisables. S'ils sont gros, justement, c'est parce que leurs électrons sont peu liés aux noyaux donc plus fluctuants, plus sensibles à un champ extérieur.

Ainsi, dans I_2 , le plus gros des dihalogènes, l'énergie d'interaction de London atteint 20 kJ·mol⁻¹, ce qui est exceptionnel pour une force de van der Waals.

BILAN

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

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



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

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

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

Proportion comparée des trois termes de l'interaction attractive de van der Waal	Proportion com	iparée des trois ter	rmes de l'interaction	n attractive de van d	der Waals
--	----------------	----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------

molécules	α (Å ⁻³)	μ (D)	%Keesom	%Debye	%London	$E_{ m VdW}$ (kJ · mol ⁻¹)
Ne	0,39	0	0	0	100	0,27
Ar	1,66	0	0	0	100	0,55
Xe	4,11	0	0	0	100	0,94
CO	1,98	0,11	0,006	0,0003	99,99	0,64
CH_4	2,60	0	0	0	100	1,5
HCl	2,63	1,08	9	5	86	3,4
HBr	3,61	0,78	2	2	96	3,8
HI	5,44	0,38	0,1	0,5	99,4	4,1
CH ₃ Cl	4,56	1,87	24	8	68	4,0
NH_3	2,26	1,47	34	9	57	6,2
H_2O	1,48	1,85	69	7	24	17,3

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

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

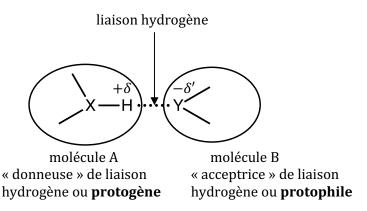
Pour les molécules polaires, les trois types de forces interviennent. La force de London est souvent très largement majoritaire, sauf pour les molécules polaires mettant en jeu des petits atomes, très peu polarisables : H₂O, NH₃.

B. La liaison hydrogène

... entre deux molécules NH₃: 5 kJ·mol⁻¹; ... entre deux molécules H₂O: 25 kJ·mol⁻¹; ... entre deux molécules HF: 29 kJ·mol⁻¹

Définition: La liaison hydrogène est une interaction attractive qui s'établit entre un atome d'hydrogène fortement polarisé positivement d'une molécule A et un atome d'une molécule B portant une forte densité électronique (en général porteur d'un doublet non liant et d'une polarisation négative).

L'interaction est principalement de nature électrostatique, mais elle possède également un certain caractère covalent. Elle est caractérisée par son **intensité** ($\approx 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entre deux molécules d'eau) et sa **directionnalité** (la liaison est optimale lorsque Y, H et X sont alignés).



Important! La polarisation $+\delta$ doit être suffisamment importante pour que l'interaction soit notable. En pratique, **on ne peut observer de liaison hydrogène que pour X = F, O**, et, dans une moindre mesure, **N**.

Remarques : - l'accepteur de liaison hydrogène peut aussi être un anion monoatomique (par exemple un ion chlorure) ;

- les molécules A et B ci-dessous peuvent aussi être deux parties distinctes d'une même molécule, si les atomes H et Y peuvent se positionner convenablement ; on parle alors de liaison hydrogène intramoléculaire.

Quelques conséquences:

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

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H \\ N \\ N \\ D \\ P(3) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} P(5) \\ P(3) \\ Paire A - T \end{array}$$

$$\begin{array}{c} P(5) \\ P(3) \\ Paire G - C \end{array}$$

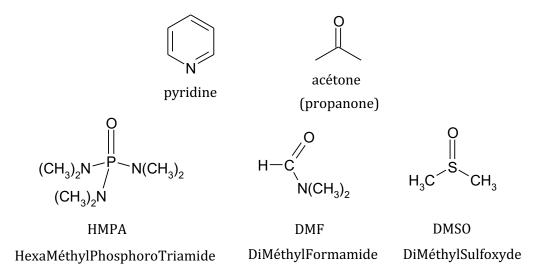
- L'établissement d'une liaison hydrogène entre H et X conduit en général à un léger affaiblissement de la liaison covalente entre X et H. Ceci a une conséquence en spectroscopie infrarouge : la diminution de la fréquence de vibration d'élongation de la liaison X — H.
- L'établissement d'une liaison hydrogène peut être considérée comme une étape préalable à l'échange de proton, qui est au cœur des réactions acido-basiques :

$$X - H + Y \rightleftharpoons X^- + H - Y^+$$

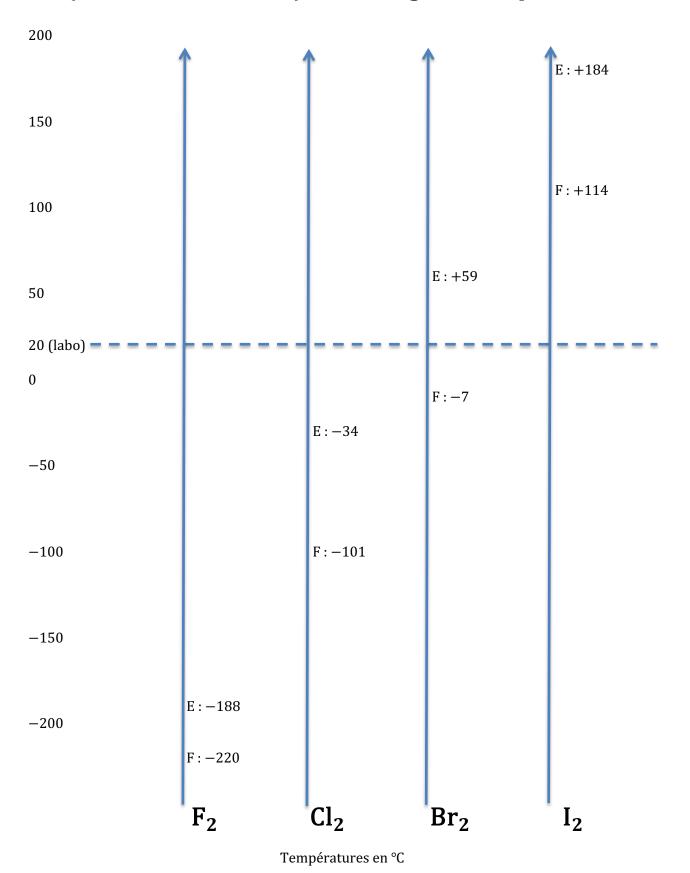
Document 14 : Caractéristiques des principaux solvants

Solvants protogènes (ou <i>protiques</i>)					
Solvants	μ (D)				
Acide acétique	6,15	1,68			
Éthanol	24,5	1,74			
Méthanol	32,7	1,71			
Éthane-1,2-diol (glycol)	37,7	2,28			
Eau	78,4	1,80			

Solvants non protogènes (ou aprotiques)						
Solvants non protogènes apolaires ou peu polaires						
	ϵ	μ (D)				
Hexane	1,88	0,00				
CCl ₄	2,24	0,00				
Benzène	2,28	0,00				
Et ₂ O (éther)	4,34	1,30				
CHCl3 (chloroforme)	4,81	1,15				
CH ₃ CO ₂ Et (acétate d'éthyle)	6,02	1,88				
THF	7,58	1,75				
CH ₂ Cl ₂ (dichlorométhane)	8,93	1,55				
Solvants non protog	ènes très po	laires				
	ϵ	μ (D)				
Pyridine	12,4	2,37				
Acétone	20,7	2,86				
НМРА	29,6	5,55				
DMF	37,0	3,87				
DMSO	46,7	3,90				



Document 15 : Températures de changement d'état (fusion F et ébullition E) des dihalogènes sous $p^\circ=1$ bar



Document 16: Exemples de molécules amphiphiles

Anioniques

$$CH_3$$
— $(CH_2)_{11}$ — O — O — O — Na +

Sodium dodécyl sulfate (SDS)

Stéarate de sodium

Laurate de potassium

Dodécylbenzène sulfonate de sodium

Hexadécylbenzène sulfonate de sodium

Dimyristoyl phophatidylsérine (DMPS)

Zwitterioniques

Dioleyl phosphatidylcholine (DOPC)

Cationiques

$$\begin{array}{ccc} & \text{CH}_3 & \text{Br}^- \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15} - \overset{\text{N}^+}{\text{-}} - \text{CH}_3 \\ & \text{CH}_3 \end{array}$$

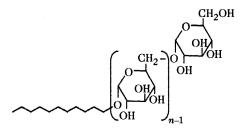
Bromure de cétyltriméthyl ammonium (CTAB)

$${\rm CH_3-(CH_2)_{17}}, {\rm CH_3} \atop {\rm CH_3-(CH_2)_{17}}, {\rm CH_3} \atop {\rm CH_3}$$

Bromure de dioctadécyl diméthylammonium (DODA)

Non ioniques

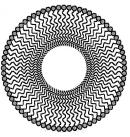
Monogalactosyldiglycéride



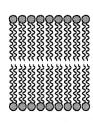
Laurylpolyglucoside n = 1 à 6

(Référence : « Liquides, solutions, dispersions, émulsions, gels », Cabane et Hénon, Belin)

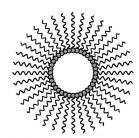
Document 17: Association de molécules amphiphiles



micelle



bicouche



micelle inverse

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 $\stackrel{A}{=}$ X, 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 g⋅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

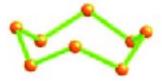
- 1) Pour les éléments situés dans les cinq premières périodes de la classification périodique, seules des orbitales atomiques de type *s*, *p* et *d* interviennent pour écrire la configuration électronique des atomes.
 - Schématiser les cinq premières lignes du tableau périodique, sous la forme d'un 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.
- 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). Inscrire 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 : $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^{10}$

- 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 g·mol $^{-1}$ (0,012 %), l'autre de masse molaire 180,947 g·mol $^{-1}$ (99,988%).

La configuration électronique d'un atome de tantale est, conformément à la règle de Klechkowski : $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^3$.

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 , $Ta(OH)_5$, $TaBr_3$, TaF_5 ou $[TaF_7]^{2-}$.

- 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 $[TaF_7]^{2-}$. 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 $d_{\rm AB}$, 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 N₂O.
 - a) Écrire toutes les formules mésomères possibles pour N₂O 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 N₂O.
 - c) Commenter ce résultat, sachant que les longueurs réelles des liaisons sont respectivement $d_{\rm NN}=113~{\rm pm}$ et $d_{\rm NO}=119~{\rm pm}$.
- 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 : O₂, N₂, CO, CN⁻ ;
- b) Entités à atome central d'indice de coordination $n \le 4$: 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 $n \ge 5$: PCl₅, SF₄, SF₆, IF₅.
- 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.

 $Donn\acute{e}e: Z(Mn) = 25$

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.

 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 cycopentadiényle C₅H₅. 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 naphtalène

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 naphtalène, de formule brute $C_{10}H_8$.

Une structure de Lewis du naphtalène 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 permettentelles 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'ionicité d'une liaison H 0 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

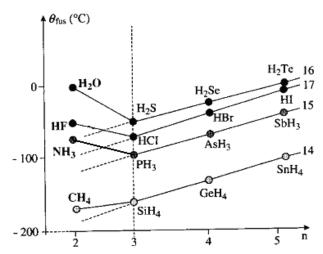
Interpréter les observations suivantes :

- 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 : $T_{eb} = 36$ °C pour le pentane ; $T_{eb} = 30$ °C pour le méthylbutane ; $T_{eb} = 9$ °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 $_{COOH}$

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 :

- i) la position nettement inférieure des composés de la colonne du carbone par rapport à ceux des autres colonnes ;
- ii) l'augmentation générale de T_{eb} de n=3 à 5 pour toutes les colonnes ;
- iii) 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 méthanamine, 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

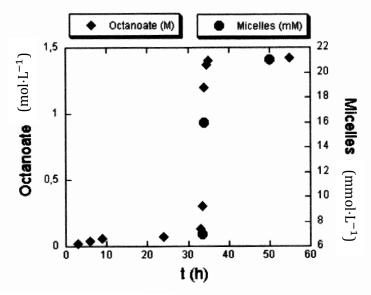
On donne la formule semi-développée de l'éthoxyéthane : $CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$

- 1) 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.
- 2) Rappeler la définition de la constante de partage *P*.
- 3) 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 (Na⁺ + HO⁻) de concentration 3 mol·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 : $M=172~{\rm g\cdot mol^{-1}}$; densité : d=0.878