

PARTIEL DE CHIMIE n°2**Durée : 1h30****Les calculatrices collées sont autorisées**

Une grande importance devra être accordée à la présentation de la copie (marge, indication des exercices et des questions, mise en évidence des réponses, calculs littéraux puis numériques etc....) et à la rédaction (claire avec des réponses justifiées).

Chaque étudiant doit posséder sa propre calculatrice collée. L'échange de calculatrices est interdit pendant le partiel. Le barème est donné à titre indicatif.

Données : Constante de Rydberg : $R_H = 1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
 Charge de l'électron : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.
 Energie d'ionisation de l'hydrogène dans son état fondamental : $E_0 = 13,6 \text{ eV}$
 Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$.
 Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
 Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 1 Configurations électroniques et tableau périodique

1. Déduire le numéro atomique Z et la configuration électronique des éléments suivants connaissant leur place dans la classification périodique :
 - a) Bore B : 2ème période, 13ème colonne ; $Z = 2 + 3 = 5$
 - b) Chlore Cl : 3ème période, 17ème colonne ; $Z = 2 + 8 + 7 = 17$
 - c) Manganèse Mn : 4ème période, 7ème colonne ; $Z = 2 + 8 + 8 + 7 = 25$
 - d) Baryum Ba : 6ème période, 2ème colonne ; $Z = 2 + 8 + 8 + 18 + 18 + 2 = 56$
 - e) Cadmium Cd : 5ème période, 12ème colonne. $Z = 2 + 8 + 8 + 18 + 12 = 48$Parmi tous les éléments cités, lesquels sont des métaux de transition du bloc d ?
Le manganèse appartient aux éléments de transition car il possède une configuration électronique d incomplète, auquel s'ajoute le Cadmium qui appartient au bloc d.
2. Famille de l'azote :
 - a. Donner la configuration électronique de l'atome d'azote ($Z = 7$) dans son état fondamental.
 $1s^2 2s^2 2p^3$
 - a. Citer un autre élément appartenant à la même famille que l'azote.
P : phosphore ou As : arsenic ou Sb : antimoine ou Bi : bismuth
 - b. Donner son numéro atomique et sa configuration.
P : $Z = 15$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
 - c. Lequel des deux éléments entre l'azote et l'élément que vous avez choisi est le plus électronégatif ?
L'électronégativité diminue lorsque l'on descend dans une colonne. L'azote est donc le plus électronégatif.
3. Classer les éléments suivants par électronégativité croissante : F, Si, S, Cl, Ca, Mn, en justifiant votre réponse.
L'électronégativité augmente lorsque l'on va de gauche à droite et de bas en haut donc : $F > Cl > S > Si > Mn > Ca$
4. On donne les rayons atomiques, en pm, des éléments suivants :

Elément	Li	B	C	Ne
Rayon (pm)	163	82	65	36

Justifier l'évolution observée.

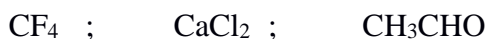
Lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans la classification périodique, le numéro atomique effectif diminue, donc les électrons ressentent une interaction électrostatique plus élevée du noyau. Le rayon diminue donc lorsque l'on se déplace de gauche à droite.

Tableau périodique des éléments incomplet

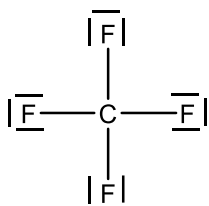
	1	2											3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1																														
2																														
3	Na	Mg																												
4	K	Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											
5	Rb	Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											
6	Cs	Ba	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											
7	Fr	Ra	**	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og											
	*														La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
	**														Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Exercice 2 : Formules de Lewis et VSEPR

- 1) Etablir le schéma de Lewis des molécules suivantes et les représenter en notation de Cram en justifiant la géométrie proposée à l'aide de la théorie de la VSEPR.



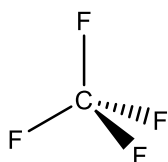
- CF₄ :
NEV = 4 + 4x7 = 32 soit 16 doublets.



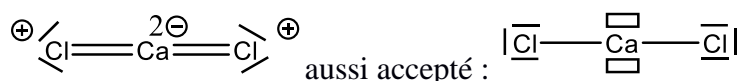
Structure de Lewis :

VSEPR : AX₄

Géométrie tétraédrique

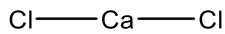


- CaCl₂
NEV = 2 + 2x7 = 16 soit 8 doublets



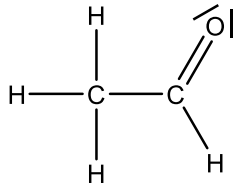
VSEPR : AX₂

Géométrie linéaire



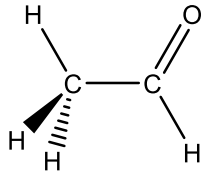
- CH_3CHO

$$\text{NEV} = 2 \times 4 + 4 + 6 = 18 \text{ soit 9 doublets}$$



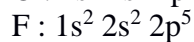
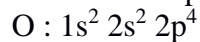
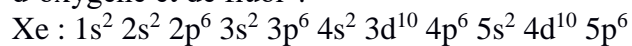
VSEPR : Carbone de gauche AX_4 | Carbone de droite AX_3

Tétraédrique et trigonale plan



2) A la suite des travaux de N. Bartlett en 1962, il a été découvert plusieurs composés associant le xénon et le fluor : le difluorure de xénon XeF_2 , le tétrafluorure de xénon XeF_4 , l'oxytétrafluorure de xénon XeOF_4 et l'anion XeOF_3^- .

a) Quelles sont les configurations électroniques des atomes de xénon ($Z=54$), d'oxygène et de fluor ?



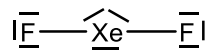
b) En vous appuyant sur la question précédente, donner le nombre d'électrons de valence du xénon.

$$\text{NEV}(\text{Xe}) = 8$$

c) Donner les formules de Lewis de XeF_2 , XeF_4 , XeOF_4 et XeOF_3^- . L'atome central est le xénon Xe.

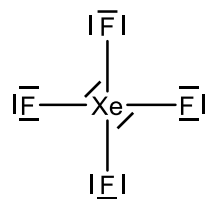
- XeF_2

$$\text{NEV} = 8 + 2 \times 7 = 22 \text{ soit 11 doublets}$$



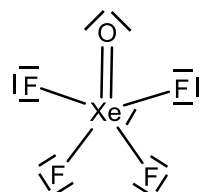
- XeF_4

$$\text{NEV} = 8 + 4 \times 7 = 36 \text{ soit 18 doublets}$$



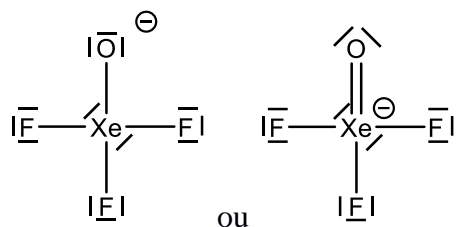
- XeOF_4

$$\text{NEV} = 8 + 6 + 4 \times 7 = 42 \text{ soit 21 doublets}$$



- XeOF_3^-

$$\text{NEV} = 8 + 6 + 3 \times 7 + 1 = 36 \text{ soit 18 doublets}$$



d) La règle de l'octet est-elle respectée pour l'atome de xénon et pour l'atome de fluor ? Justifier votre réponse.

Le fluor respecte l'octet mais le xénon est hypervalent : il est assez gros pour accepter plus de 4 doublets.

e) Donner la figure de répulsion de ces composés ainsi que leur géométrie.

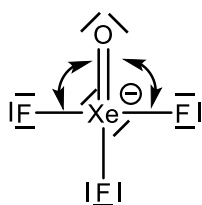
- XeF_2
 AX_2E_3 : linéaire
- XeF_4
 AX_4E_2 : plan carré
- XeOF_4
 AX_5E_1 : pyramide à base carrée
- XeF_4^-
 AX_4E_2 : plan carré

f) Quels sont les angles idéaux F-Xe-F obtenus pour les molécules de XeF_2 , XeF_4 et XeOF_4 et XeOF_3^- ?

- XeF_2
 180°
- XeF_4
 90° et 180°
- XeOF_4
 90° et 180°
- XeF_4^-
 90° et 180°

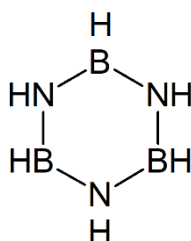
g) Une étude expérimentale et théorique de l'anion XeOF_3^- (*J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 31, 10935–10943) a montré que l'angle F-Xe-O entre l'atome d'oxygène, l'atome de xénon et deux des atomes de fluor est de $93,1^\circ$ alors qu'il est de $86,9^\circ$ pour certains angles F-Xe-F. Identifier clairement ces angles sur une figure. Expliquer ces résultats.

Une double liaison repousse plus qu'une liaison simple ce qui a tendance à augmenter l'angle F-Xe-O et à diminuer l'angle F-Xe-F.

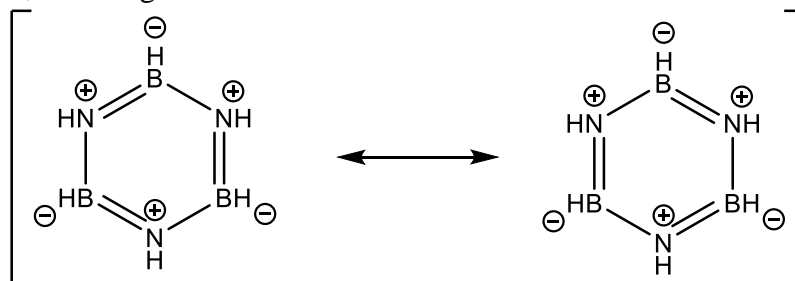


Exercice 3 : Mésonérie

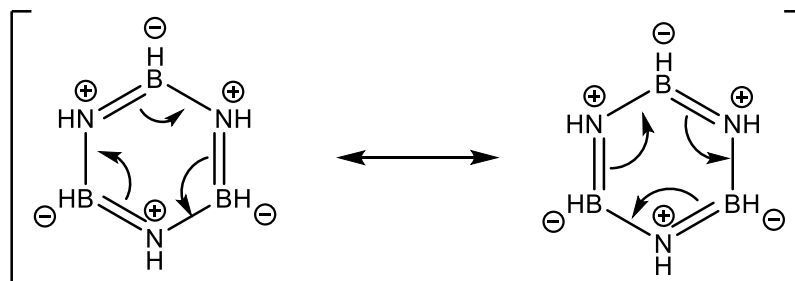
- 1) On considère la molécule de borazine $B_3N_3H_6$, dont la représentation du squelette sigma reliant les atomes de bore et d'azote est la suivante :



- a) Donner le nombre d'électrons de valence de chacun des atomes et en déduire le nombre total de doublets d'électrons de valence.
 $NEV(B) = 3$ et $NEV(N) = 5$ donc $NEV = 3 \times 3 + 3 \times 5 + 6 = 30$ soit 15 doublets.
- b) Ecrire les structures de Lewis plausibles pour cette molécule, en faisant apparaître, si nécessaire, les charges formelles.



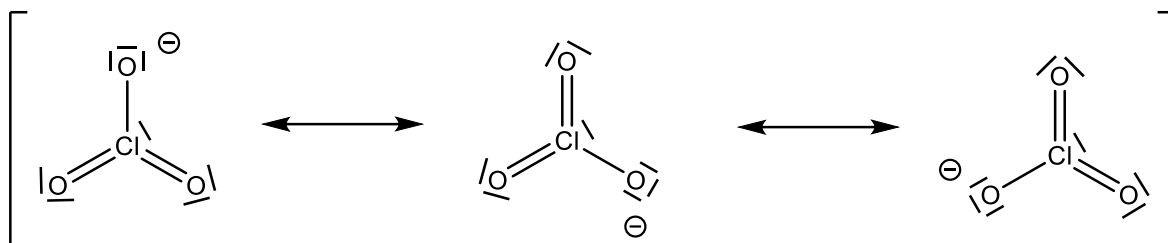
- c) Montrer que l'on peut passer d'une formule à l'autre par les règles de la mésomérie, en déplaçant des doublets.



- d) Combien de liaisons B-N de longueur différentes y a-t-il dans cette molécule ? Justifier.

Toutes les liaisons B-N sont de mêmes longueurs. Elles sont intermédiaires entre une simple et une double.

- 2) On considère l'ion ClO_3^- (atome central en gras).
- a) Donner le nombre d'électrons de valence de chacun des atomes et en déduire le nombre total de doublets d'électrons de valence.
 $NEV = 7 + 3 \times 6 + 1 = 26$ soit 13 doublets
- b) Ecrire les structures de Lewis plausibles pour cet ion, en faisant apparaître, si nécessaire, les charges formelles.



c) D'après les formules correctes sélectionnées, en appliquant les règles de la VSEPR, déduire la géométrie de l'ion.

AX₃E : pyramide à base triangulaire

d) Combien de liaisons Cl–O de longueurs différentes y a-t-il dans ClO₃[–] ? Justifier.

Toutes les liaisons sont équivalentes et partiellement doubles.