

LICENCES

PHYSIQUE CHIMIE

SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR

SCIENCES PHYSIQUES ANGLAIS

DOUBLE LICENCE MATHEMATIQUES-PHYSIQUE-CHIMIE

CHIMIE

TRAVAUX DIRIGÉS

S₁ - PC – SPI – SPA – MPC

SOMMAIRE

QUELQUES REMARQUES	3
CONSTANTES UNIVERSELLES	4
CONVERSION DES UNITES	4
TD N°1 - LES ELEMENTS	5
TD N°2 - SPECTRE DE L'ATOME D'HYDROGENE	7
TD N°3 - DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'ATOME	8
TD N°4 - CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS	10
DOCUMENTS SUR LEWIS ET V.S.E.P.R.....	15
TD N°5 - LIAISON CHIMIQUE	16
TD N°6 - STEREOCHIMIE	18
TD N° 7 - INTERACTIONS MICROSCOPIQUES.....	23
TD N°8 - ETAT SOLIDE.....	25

QUELQUES REMARQUES

CHIMIE :

E-learning sur l'ENT

Les énoncés et les documents de TP sont à consulter sur la plateforme e-learning.

Note

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

Note de chimie = 25%*note du DSn°1 + 25%*note du DSn°2 + 25%*note du DSn°3 + 15%*moyennes des notes des "petites interrogations" + 10%*moyennes des notes de TP

Travail personnel

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

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

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

Les exercices sont à chercher avant de venir en TD.

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

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

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

Bibliographie :

ATKINS - *Chimie générale*. InterEditions

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

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

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

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

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

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

BON COURAGE !

CONSTANTES UNIVERSELLES

Nom	Symbol	Valeur
Vitesse de la lumière dans le vide	c ou c_0	$299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Constante de Planck/ 2π		$1,054571817\dots \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Charge élémentaire	e	$1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante universelle des gaz	R ou R_0	$8,314472618\dots \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	N_A ou L	$6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Unité de masse atomique	u	$1,66053906660(50) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Rydberg	R_∞	$1,0973731568160(21) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
Masse du proton	m_p	$1,67262192369(51) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masse du neutron	m_n	$1,67492749804(95) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masse de l'électron	m_e	$9,1093837015(28) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Rayon de Bohr	a_0	$5,29177210903(80) \times 10^{-11} \text{ m}$

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

CONVERSION DES UNITES

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

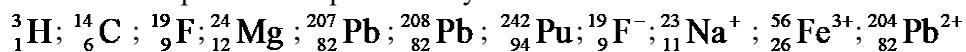
TD N°1 - LES ELEMENTS

Connaissances indispensables :

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

Exercice 1

Donner la composition des particules symbolisées ci-dessous :



Exercice 2

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

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

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

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

Exercice 3

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

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

Isotope	1	2	3	4
Masse molaire/g·mol ⁻¹		24,986	25,983	27,984
Abondance		10,00 %	11,01 %	00,00 %
Nombre de masse	24			

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

Exercice 4

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

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

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

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

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

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

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

Document :

Les scientifiques

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

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

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

La science

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

La solution

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

Questions

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

Règles de citation des sources :

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

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

Connaissances indispensables :

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

Savoir-faire :

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

Exercice 1

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

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

Exercice 2

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

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

1. Que veut dire " L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène est quantifiée " ? Qu'est ce qui, dans le spectre de l'atome d'hydrogène, justifie cette phrase ?
2. On considère la transition électronique du niveau fondamental vers le niveau d'énergie de nombre quantique $n=4$.
 - 2.1 Représenter cette transition sur un diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.
 - 2.2 En expliquant clairement votre démarche, **établir** l'expression de la longueur d'onde $\lambda_{4,1}$ du photon absorbé lors de cette transition en fonction de A , h et c . Faire l'application numérique.
 3. A partir du niveau excité précédemment atteint, quelles sont les longueurs d'onde des photons que peut émettre l'atome ? (Vous vous limitez aux désexcitations partant du niveau $n=4$). Vous représenterez ces transitions sur le diagramme précédent et vous indiquerez à quel domaine du rayonnement électromagnétique elles appartiennent.
 4. L'atome est de nouveau dans son état fondamental.

Il absorbe un photon de longueur d'onde $\lambda = 88,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Que se passe-t-il ? Justifier clairement.

Exercice 3

1. Rappeler la définition d'un ion hydrogénoides.

2. On rappelle que l'énergie d'un ion hydrogénoides peut se mettre sous la forme :

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

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

2.1 Quel est l'ion hydrogénoides obtenu ?

2.2 Calculer l'énergie d'ionisation de cet ion hydrogénoides.

2.3 On étudie la série de raies qui correspondent à la désexcitation d'un niveau m vers le niveau $n = 5$.

Etablir l'expression de la longueur d'onde $\lambda_{m,5}$ d'une raie de cette série.

2.4 Déterminer, pour cette série de raies, λ_{\max} et λ_{\min} . En prenant comme critère de visibilité $750 \text{ nm} > \lambda > 400 \text{ nm}$, donner les transitions de cette série qui correspondent à des raies du visible.

TD N°3 - DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'ATOME

Connaissances indispensables :

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

Savoir-faire :

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

Exercice 1

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

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

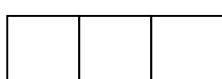
- a) Si $l = 1$, l'électron est dans une orbitale d.
- b) Si $n = 2$, m_l peut être égal à -1.
- c) Pour un électron d, m_l peut avoir la valeur 3.
- d) Pour un électron d, m_s peut être égal à 2.
- e) Si $l = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 10 électrons.
- f) Le nombre n d'un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

Exercice 2

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



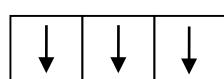
2s



2p



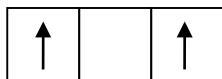
2s



2p



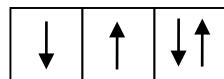
2s



2p



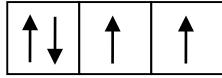
2s



2p



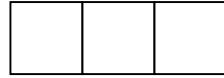
2s



2p



2s



2p

Exercice 3

Donner la configuration électronique fondamentale des atomes et ions suivants :

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

Représenter les cases quantiques des sous-couches non saturées.

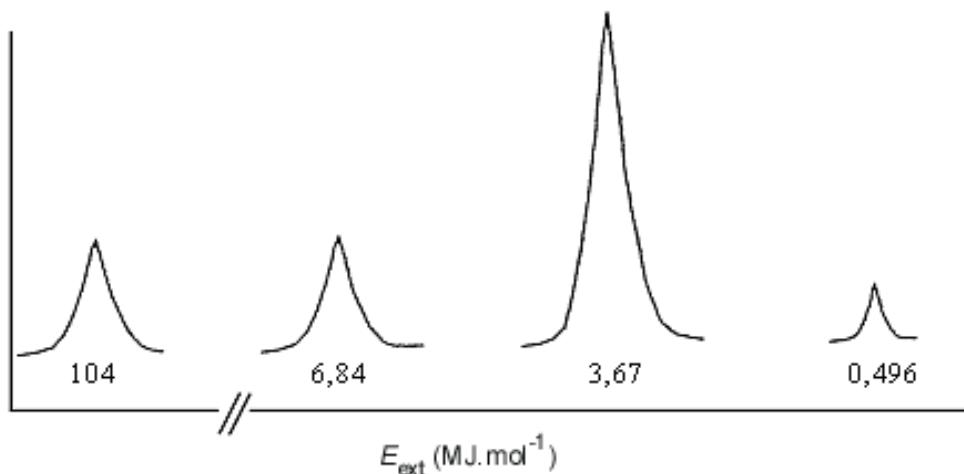
Exercice 4

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

Un faisceau de rayons X d'énergie $h\nu$ bien déterminée bombarde une vapeur atomique. Son énergie est suffisante pour arracher un électron quelconque d'un atome en lui communiquant une énergie cinétique E_c ; si E_{ext} est l'énergie d'extraction d'un électron, la conservation de l'énergie permet d'écrire $h\nu = E_{ext} + E_c$.

Les électrons arrachés sont ensuite « triés » en fonction de leur énergie cinétique par un système électrostatique et un détecteur approprié permet de déterminer le nombre d'électrons d'énergie cinétique donnée (et connue) émis par seconde. La connaissance de $h\nu$ et de E_c permet donc de déterminer l'énergie d'arrachement des différents électrons, donc leur niveau d'énergie initiale et par conséquent les niveaux d'énergie de l'atome.

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



1. Calculer les énergies d'extraction des électrons du sodium en eV.

Après avoir écrit la configuration électronique de l'atome de sodium, prévoir les intensités relatives des différents pics (on attribuera la valeur d'intensité 1 au pic le plus petit).

2. Le spectre des photoélectrons du scandium comporte 7 pics dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

E_{ext} en $\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	433	48,5	39,2	5,44	3,24	0,77	0,63
Intensité relative	2	2	6	2	6	1	2

Attribuer chaque pic à une sous-couche.

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

TD N°4 - CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

Connaissances indispensables :

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

Savoir-faire :

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

QUELQUES DEFINITIONS

↳ Charge nucléaire effective "vue" par un électron

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

↳ Rayon de covalence

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

↳ Rayon de van der Waals

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

↳ Energie d'ionisation (E_I)

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

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

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

↳ Affinité électronique (AE)

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

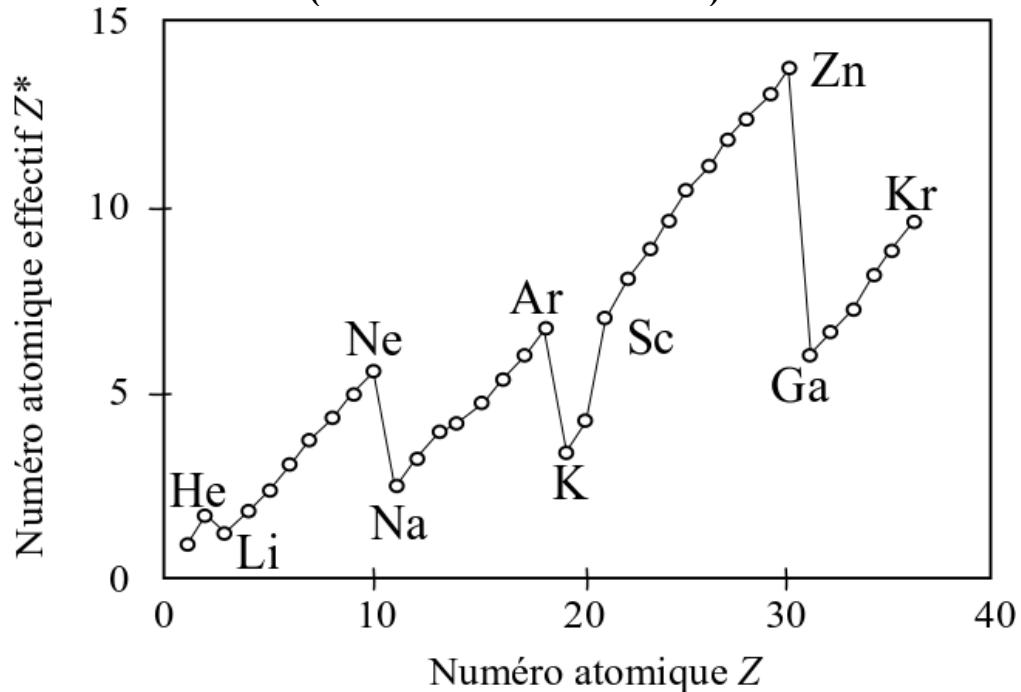
$$X_{gaz} + e^- = X^-_{gaz}$$

Cette énergie peut être positive ou négative

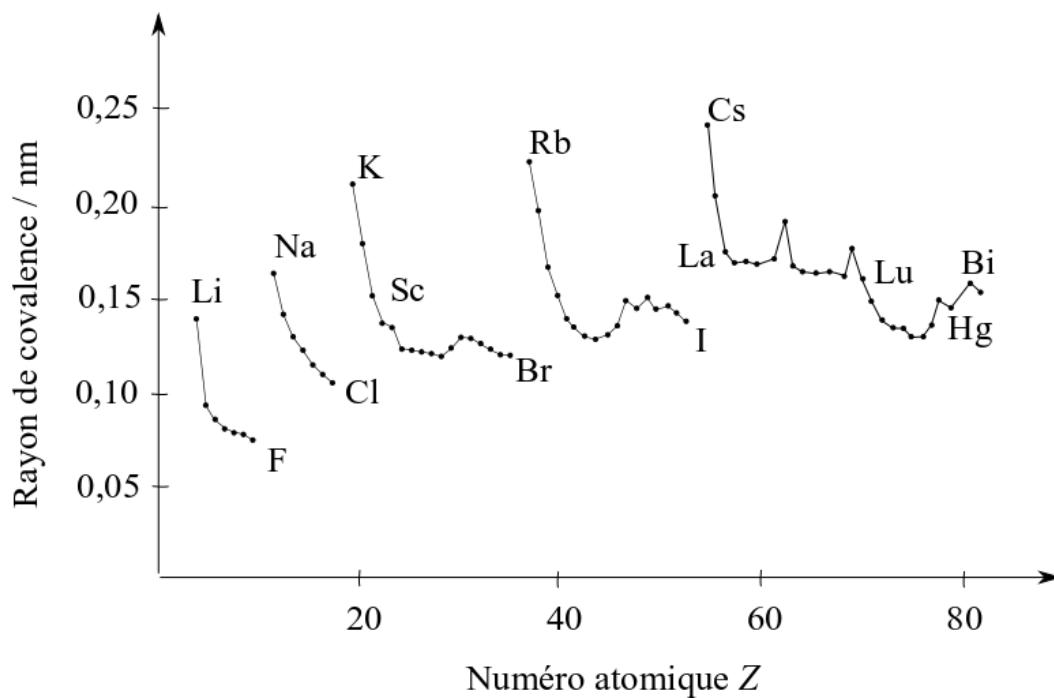
↳ Electronégativité (χ)

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

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



EVOLUTION DU RAYON DE COVALENCE DES ELEMENTS



VALEURS DES ENERGIES D'IONISATIONS (eV) SUCCESSIVES DES ELEMENTS

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
$A \rightarrow A^+$	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56	5,14
$A^+ \rightarrow A^{2+}$	75,64	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,94	40,96	47,28
$A^{2+} \rightarrow A^{3+}$	122,45	153,89	37,93	47,89	47,45	54,93	62,71	63,45	71,63
$A^{3+} \rightarrow A^{4+}$		217,71	259,37	64,49	77,47	77,41	87,14	97,11	98,91
$A^{4+} \rightarrow A^{5+}$			340,21	392,07	97,89	113,89	114,24	126,21	138,39
$A^{5+} \rightarrow A^{6+}$				489,98	552,05	138,11	157,16	157,93	172,15
$A^{6+} \rightarrow A^{7+}$					667,02	739,31	185,18	207,26	208,47
$A^{7+} \rightarrow A^{8+}$						871,38	953,88	239,09	264,18
$A^{8+} \rightarrow A^{9+}$							1103,80	1195,79	299,87
$A^{9+} \rightarrow A^{10+}$								1362,15	1465,08

VALEURS DES AFFINITES ELECTRONIQUES DES ELEMENTS

H 0,75									He -0,2
Li 0,62	Be -0,2		B 0,28	C 1,26	N 0,0	O 1,46	F 3,4	Ne -0,3	
Na 0,55	Mg -2,4		Al 0,46	Si 1,39	P 0,75	S 2,08	Cl 3,61	Ar -0,4	
K 0,50	Ca -1,6		Cu 1,24	Ga 0,30	Ge 1,23	As 0,8	Se 2,02	Br 3,36	Kr -0,4
Rb 0,49	Sr -0,5		Ag 1,30	In 0,38	Sn 1,11	Sb 1,05	Te 1,97	I 3,06	Xe -0,4
Cs 0,47									

Affinités électroniques des éléments : AE/eV

ELECTRONEGATIVITES (Valeurs dans l'échelle de Pauling)

H 2,1																			He
Li 1	Be 1,5																		Ne
Na 0,9	Mg 1,2																		Ar
K 0,8	Ca 1	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2	Se 2,4	Br 2,8		Kr	
Rb 0,8	Sr 1	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5		Xe	
Cs 0,7	Ba 0,9	Lu	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2	At 2,2		Rn	
Fr 0,7	Ra 0,9	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts		Og	

Exercice 1

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

Exercice 2

Le numéro atomique effectif pour un électron 4s du titane vaut 3,15 et pour un électron 3d, il vaut 3,65. En utilisant ces résultats justifier la structure électronique de l'ion Ti^{2+} par rapport à celle de l'atome Ti.

Exercice 3

Energies d'ionisation :

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

Comment varie E_{i1} :

- dans une période ?
- dans une colonne ?

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

Exercice 4

1. Rechercher dans le tableau donné en annexe (après exercice 5) le numéro atomique effectif Z^* (vu par un électron de valence) des atomes suivants : Li, B, O, Ne, Na, Mg, Al, S, Sc, Fe.

2. En repérant, parmi les éléments ci-dessus, ceux qui appartiennent d'une part à une même période et ceux qui d'autre part appartiennent à une même famille, vérifier si les valeurs obtenues sont conformes à l'évolution du numéro atomique effectif. Justifier cette évolution.

3. Il est possible de calculer une valeur approchée du rayon moyen d'une orbitale atomique à l'aide de l'expression suivante :

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

Si on admet que la dimension d'un atome est égale au rayon moyen de l'orbitale la plus externe, calculer les dimensions des atomes de la question 1 en fonction de a_0 . Les résultats obtenus sont-ils conformes à l'évolution du rayon atomique dans une famille et dans une période ? Expliquer.

4. Classer par ordre d'énergie d'ionisation croissante Li, O, Ne d'une part et Mg, Ca, Ba d'autre part. Justifier ces évolutions.

5. La charge nucléaire effective d'un électron de valence de l'ion Na^+ vaut 6,85. Pourquoi l'énergie d'ionisation de cet ion est-elle supérieure à celle du néon bien que les deux espèces aient la même configuration électronique ?

Exercice 5

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

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

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

	Na	Mg	K	Ca
r en pm	154	145	196	173

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

Annexe :

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

H							He
1							1,69
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,3	1,95	2,6	3,25	3,9	4,55	5,2	5,85
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
2,5	3,3	3,5	4,15	4,8	5,45	6,1	6,75
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2,8	3,5	5	5,65	6,3	6,95	7,6	8,25

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

Sc	Ti	Fe
3	3,15	3,75

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

REPRESENTATIONS DE LEWIS

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

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

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

$$N_e = (\sum N_v) - Z$$

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

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

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

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

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

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

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

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

7) Attribuer à chaque atome sa charge formelle.

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

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

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



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

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

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

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

TD N°5 - LIAISON CHIMIQUE

Connaissances indispensables :

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

Savoir-faire :

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

Exercice 1 : Schémas de Lewis

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

Exercice 2 : Schémas de Lewis et géométrie (VSEPR)

Pour chaque molécule ou ion :

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

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

1. Il n'y a pas de charges formelles

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

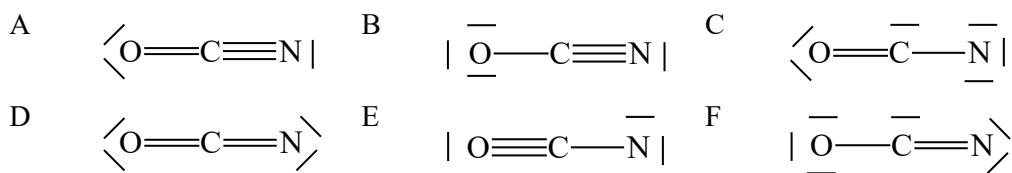
2. Les molécules ou les ions possèdent des charges formelles

CO, H₃O⁺, CN⁻, PCl₄⁺, PCl₆⁻, ICl₂⁻

Exercice 3 : Formes mésomères

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

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



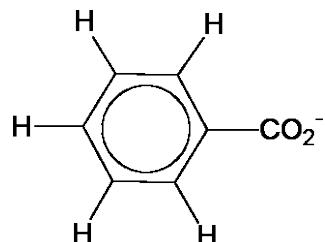
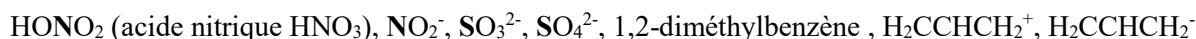
3. D'après les formules correctes sélectionnées, indiquer si la molécule est linéaire ou coudée.
4. Les formes correctes sont des formes mésomères. Montrer que l'on peut passer de l'une à l'autre par les règles de la mésomérie, en déplaçant des doublets.

Exercice 4 : Formes mésomères

Pour chaque molécule ou ion :

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

En appliquant les règles de la VSEPR, donner la géométrie de la(ou des) forme(s) mésomère(s) les plus représentative(s) (aucun de ces ions ou molécules n'est cyclique, en dehors de ceux qui contiennent un noyau benzénique). Justifier vos réponses et faire des schémas clairs.



Exercice 5 : Questions

- Les angles de liaison dans le méthane, l'ammoniac et l'eau sont respectivement : 109,5°, 107,3° et 104,5°. Comparer avec l'angle dans un tétraèdre et justifier les écarts éventuels.
- Les trois molécules BCl₃, NCl₃ et BrCl₃, bien que présentant des formules analogues, ont des géométries très différentes. Expliquer ce résultat à partir de la théorie VSEPR.
- L'association d'atomes de brome et de fluor peut conduire à trois molécules différentes : BrF, BrF₃ et BrF₅.
 - Comment expliquez-vous cela ? Quelle est la géométrie de chaque molécule ?
 - Le fluor, le brome et l'iode sont des éléments de la colonne 17 (halogènes) ; ils ont donc, à priori, des caractères chimiques analogues. On note cependant que les composés FBr₃ et FBr₅ n'existent pas. Par ailleurs, la molécule IF₇ existe, contrairement à la molécule BrF₇. Proposer une explication à ces apparentes contradictions.
- Dans H₂CO, l'angle H-C-H est égal à 116°, alors que l'angle H-C=O vaut 122°. Expliquer.
- Dans l'ion hydrogénocarbonate HOCO₂⁻, on détermine deux longueurs de liaison carbone-oxygène : 124 pm et 131 pm. Donner la raison pour laquelle il n'y a que deux valeurs et attribuer ces longueurs aux liaisons que vous mettrez en évidence sur des représentations de Lewis.

Exercice 6 : Acide et base de Lewis

- Déterminer, en utilisant les règles VSEPR, la géométrie des molécules BCl₃ et P(CH₃)₃.
- Les deux molécules précédentes réagissent facilement pour donner le composé [Cl₃BP(CH₃)₃]. Pourquoi une liaison s'établit-elle facilement entre les atomes de bore et de phosphore ? Etudier la géométrie de ce produit de réaction.

TD N°6 - STEREOCHIMIE

Connaissances indispensables :

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

Savoir-faire :

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

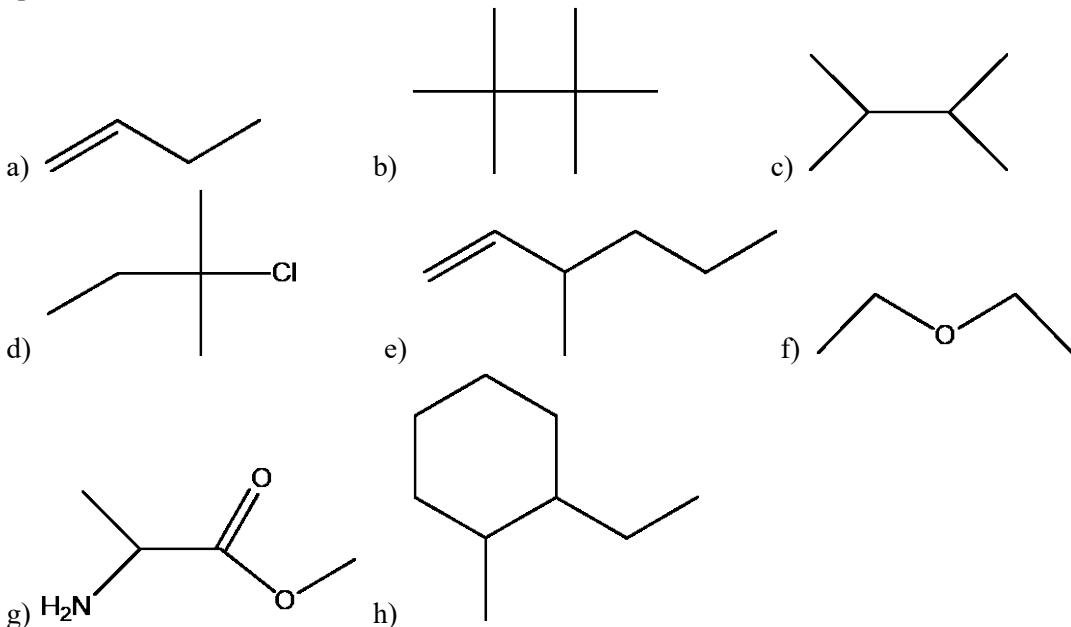
Exercice 1 : Formules semi-développées et topologiques

Pour les composés suivants, écrire les formules topologiques.

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

Exercice 2 : Formules topologiques et semi-développées

Ecrire les formules semi-développées, avec le nombre correct d'atomes d'hydrogène des formules topologiques suivantes :



Exercice 3 : Isomères de constitution

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

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

Procéder avec méthode !

Exercice 4 : Conformations du butane

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

Exercice 5 : Stéréoisomères

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

Document 1 : Stéréoisomérie de configuration

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

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

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

Source : Wikipédia

Document 2 : Propriétés des énantiomères

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

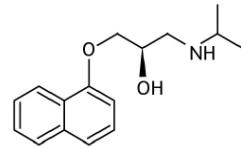
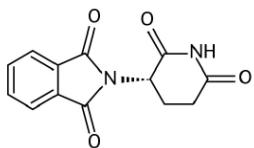
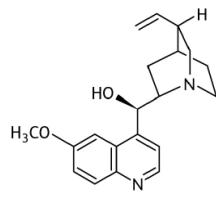
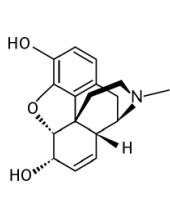
Source : Wikipédia

Document 3 : Propriétés biologiques des énantiomères

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

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

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

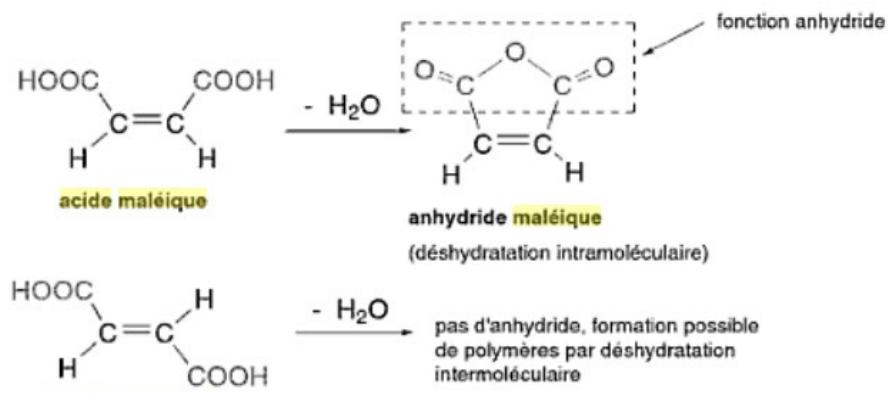


Document 5: propriétés des diastéréoisomères

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

Exemples :

- réactivité des acides maléique et fumarique



- propriétés physiques

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

Questions :

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

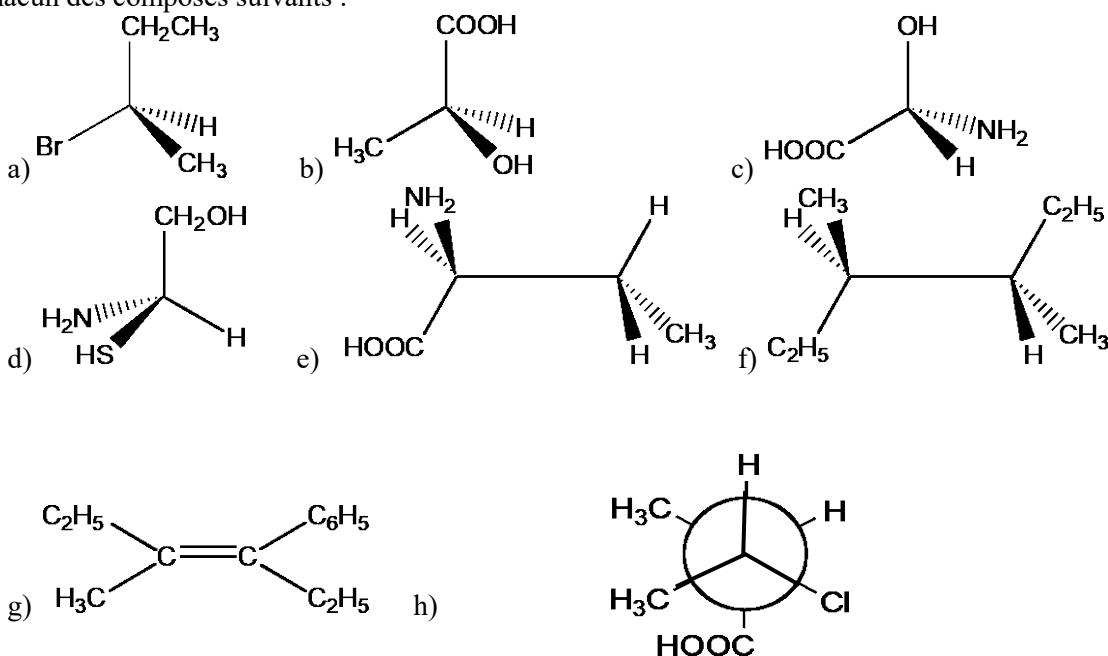
Exercice 6 : Règles de Cahn, Ingold et Prelog

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

- $-CH_3$, $-C(CH_3)_3$, $-H$, $-OH$
- $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-CH_2OH$
- $-CN$, $-NHCH_3$, $-CH_2NH_2$, $-OH$

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

Pour chacun des composés suivants :



1. Donner les descripteurs stéréochimiques (R, S, Z, E) aux centres stéréogènes en précisant clairement le classement des substituants.

2. Combien de stéréoisomères de configuration chaque composé possède-t-il ?

Exercice 8 : Stéréoisomères

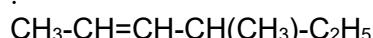
1. En utilisant la représentation de Cram, dessiner le stéréoisomère de configuration S de la cystéine : HS-CH₂-CH(NH₂)-COOH

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

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

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

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



Exercice 9 : loi de Biot

L'acide lactique ($M = 90,08 \text{ g.mol}^{-1}$) se forme en très petite quantité dans les muscles au cours d'efforts physiques. La libération de grande quantité d'acide lactique peut provoquer des crampes.

1. Définir une substance optiquement active.
2. Décrire une expérience simple permettant de mettre en évidence l'activité optique d'une substance. Faire un schéma.
3. Enoncer la loi de Biot et définir chaque terme employé avec son unité SI.
4. A l'aide d'un tube polarimétrique de longueur $\ell = 30 \text{ cm}$, on mesure les angles α de rotation que produisent des solutions étalon d'acide L-lactique sur le plan de polarisation de la lumière. On obtient le tableau de mesures suivantes ($\text{à } 25^\circ\text{C}$) :

Concentration (kg.m^{-3})	0,00	40,0	80,0	120	160	200
$\alpha (\text{ }^\circ)$	0,00	2,29	4,56	6,82	9,15	11,3

Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide L-lactique $[\alpha]_L$.

5. On dispose d'une solution de lait que l'on a laissé à l'air libre. Les bactéries se sont développées et secrètent une enzyme capable d'hydrolyser le lactose du lait. On a filtré cette solution afin d'obtenir

une solution limpide et transparente. Grâce au tube précédent ($\ell = 30$ cm), on mesure le pouvoir rotatoire de cette solution A comme étant $\alpha_A = 5,17^\circ$, déterminer en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, puis en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration de la solution A. On supposera que l'acide lactique est présent uniquement sous sa forme énantiomère L dans la solution.

6. On effectue un mélange d'une solution d'acide L-lactique et d'une solution d'acide D-lactique aux mêmes concentrations. Comment nomme-t-on ce type de mélange ? Quel serait l'angle de déviation du plan de polarisation de la lumière ? Justifier.

TD N° 7 - INTERACTIONS MICROSCOPIQUES

Connaissances indispensables :

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

Savoir-faire :

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

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

Exercice 1 : Molécules polaires

1. La molécule LiF a un moment dipolaire $\mu = 6,28 \text{ D}$ et une longueur de liaison $l = 152 \text{ pm}$, calculez le caractère ionique de la liaison.
2. En justifiant votre réponse, comparer le caractère ionique des liaisons LiF et HF, sachant que pour la liaison HF, il est de 40%.

Données : $1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

Exercice 2 : Polaire ou apolaire ?

1. La liaison BrF a un moment dipolaire égal à 1,3 D. Dans quel sens est polarisée cette liaison ?
2. Quel moment dipolaire peut-on attribuer aux molécules BrF_3 et BrF_5 ?
3. Indiquer la nature polaire ou apolaire des molécules suivantes : CF_4 ; NH_3 ; BF_3 ; PCl_3 ; SO_2 .

Exercice 3 : Moment dipolaire total et stéréoisomères

On considère la molécule PH_3Cl_2 .

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

Exercice 4 : Interactions faibles

1. Justifier l'état physique des composés suivants à température ambiante :

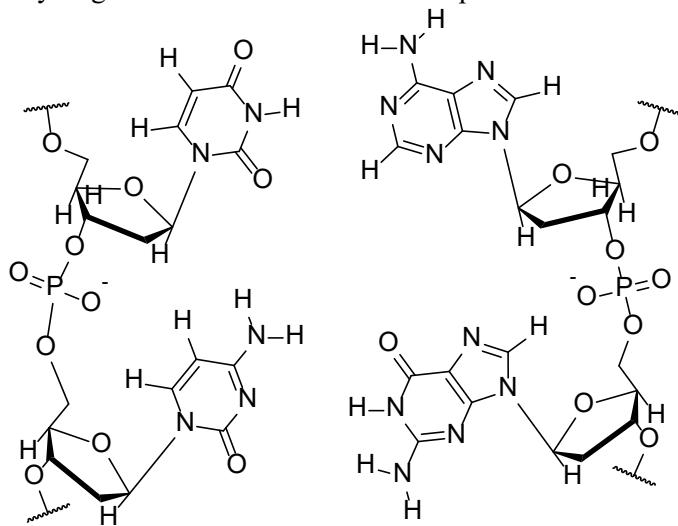
F_2	Cl_2	Br_2	I_2
gaz	gaz	liquide	solide

On identifiera pour cela les différentes interactions faibles qui existent entre les molécules d'un même composé.

2. Commenter l'évolution des températures de fusion pour les composés suivants qui ont exactement la même masse molaire $58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Molécule	Butane	Acétone
Représentation topologique		
$\theta_{\text{fus}} /^\circ\text{C}$	-138	-95
$\theta_{\text{eb}} /^\circ\text{C}$	-0,5	56

3. Représenter les liaisons hydrogènes existantes entre les deux portions d'ADN ci-dessous :



TD N°8 - ETAT SOLIDE

Connaissances indispensables :

- ◆ Vocabulaire (cristal parfait, maille, noeud)
- ◆ Existence de plusieurs réseaux cristallins
- ◆ Structure cubique faces centrées
- ◆ Les forces de cohésion des cristaux ioniques, moléculaires et métalliques.
- ◆ Cristaux métalliques : ex Au
- ◆ Cristaux covalents : graphite, diamant
- ◆ Cristaux ioniques : NaCl, ...
- ◆ Cristaux moléculaires : CO₂, H₂O

Savoir-faire :

- ◆ Déterminer le nombre de particules appartenant en propre à une maille.
- ◆ Calculer une masse volumique.
- ◆ Vérifier l'électroneutralité des cristaux ioniques.
- ◆ Grâce à la position sur le tableau périodique des entités qui constituent le solide, prévoir les forces d'interaction qui assurent la cohésion du solide.
- ◆ Prévoir les espèces chimiques lors de la dissolution d'un solide ionique ou la fonte d'un solide moléculaire.

Exercice 1

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

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

Le cristal parfait de fer γ est décrit par un réseau cubique à faces centrées de paramètre de maille $a = 0,356 \text{ nm}$.

1. Dessiner en perspective la maille correspondante.
2. Calculer la masse volumique ρ_γ du fer γ .

Exercice 2

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

Sa masse volumique est de $2867 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

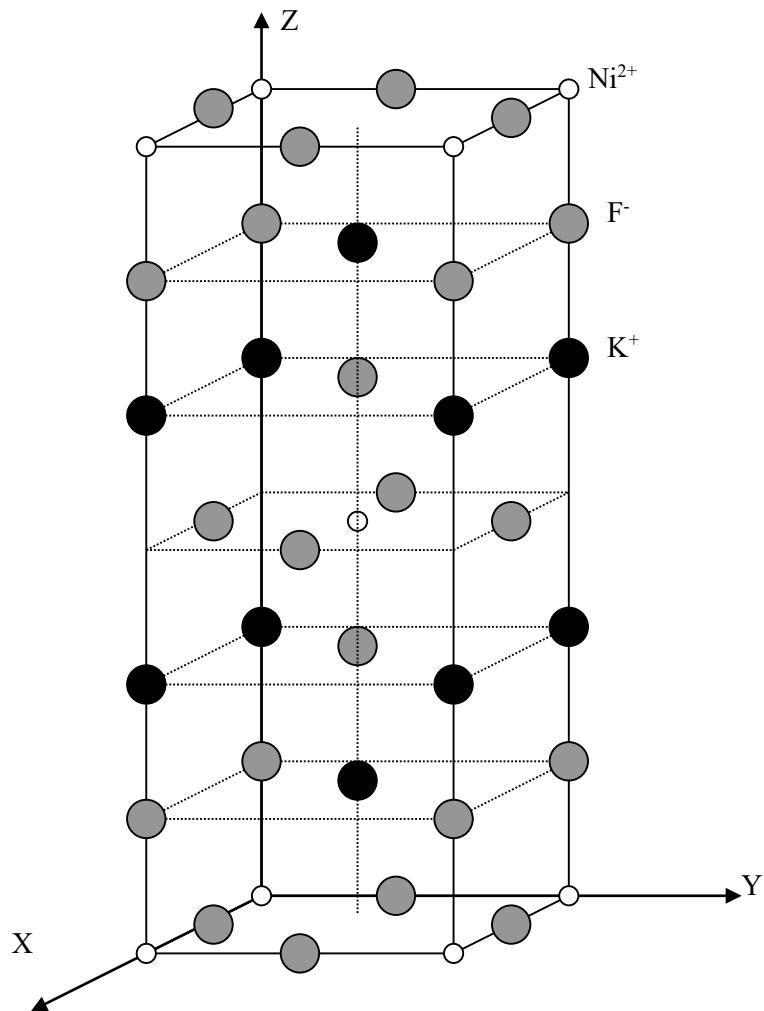
Données : $M(F) = 19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(Na) = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Décrire cette structure et calculer la valeur du paramètre de maille.
2. Quelles sont les forces de cohésion dans ce cristal ?
3. Lorsqu'on dissout du fluorure de sodium dans l'eau, quelles sont les espèces obtenues ?

Exercice 3

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

1. Vérifier l'électroneutralité de cet édifice.
2. Proposer une formule chimique pour le composé $\text{Ni}_x\text{F}_y\text{K}_z$.



Exercice 4

Pour les différents cristaux :

KOH, I₂, MgSO₄, Si, CaCO₃, Ni, C₁₂H₂₂O₁₁ (sucre), Ag, CO₂.

1. Donner le type de solide (solide ionique, métallique, moléculaire ou covalent)
2. Donner le type des forces d'interactions qui casseront si on chauffe le cristal ou si on le dissous dans un solvant.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENS

Group
1
IA

1

H

Hydrogen

1.008

13.5984

2

IIA

3

Li

Lithium

6.94

5.3917

11

Na

Sodium

22.990

12

Mg

Magnesium

24.305

5.3227

Period

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

VIIA

18

VIIIA

19

K

Potassium

39.098

20

Ca

Calcium

40.078

21

Sc

Scandium

44.956

22

Ti

Titanium

47.867

23

V

Vanadium

50.942

24

Cr

Chromium

51.996

25

Mn

Manganese

54.938

26

Fe

Fer

55.845

27

Co

Cobalt

58.933

28

Ni

Nickel

58.693

29

Cu

Cuivre

63.546

30

Zn

Zinc

65.38

31

Ga

Gallium

69.723

32

Ge

Germanium

72.630

33

As

Arsenic

74.922

34

Se

Sélenium

78.971

35

Br

Brome

79.904

36

Kr

Krypton

83.798

37

Rb

Rubidium

85.468

38

Sr

Strontrium

87.62

39

Y

Yttrium

88.906

40

Zr

Zirconium

91.224

41

Nb

Niobium

92.906

42

Mo

Molibdène

95.95

43

Tc

Technetium

(97)

44

Ru

Ruthénium

101.07

45

Rh

Rhodium

102.91

46

Pd

Palladium

105.42

47

Ag

Argent

107.87

48

Cd

Cadmium

112.41

49

In

Indium

114.82

50

Sn

Etain

118.71

51

Sb

Antimoine

121.76

52

Te

Tellure

127.60

53

I

Iode

126.90

54

Xe

Xénon

131.29

55

Cs

Césium

132.91

56

Ba

Baryum

137.33

57

La

Lanthane

138.91

58

Ce

Céryum

140.12

59

Pr

Praseodyme

140.91

60

Nd

Neodyme

144.24

61

Pm

Prométhium

(145)

62

Eu

Samarium

150.36

63

Gd

Gadolinium

151.96

64

Tb

Terbium

157.25

65

Dy

Dysprosium

162.50

66

Ho

Holmium

164.93

67

Er

Erbium

167.26

68

Tm

Thulium

168.93

69

Yb

Ytterbium

173.05

70

Lu

Lutetium

174.97

71

Dy

Dysprosium

182.01

72

Th

Thorium

232.04

73

Pa

Protactinium

231.04

74

U

Uranium

238.03

75

Np

Plutonium

(237)

76

Pm

Plutonium

(244)

77

Cm

Curium

(247)

78

Bk

Berkélium

(249)

79

Cf

Californium

(251)

80

Es

Einsteinium

(252)

81

Fm

Fermium

(257)

82