

L'usage des téléphones portables est interdit pendant toute la durée des épreuves, y compris lors de la préparation des épreuves orales. Les appareils doivent impérativement être éteints pendant les épreuves. Ils ne peuvent donc pas être utilisés comme chronomètre ou calculatrice.

L'usage d'une calculatrice est limité à des appareils non programmables ne comportant ni écran graphique ni caractères alphanumériques. Le prêt d'une calculatrice à un autre candidat est strictement interdit durant l'épreuve.

Dans les réponses, numérotez chaque réponse clairement.

Il sera tenu compte de la clarté de la copie dans la note finale.

Exercice 1 (5 points)

Pour chaque composé suivant, préciser :

- les configurations électroniques des atomes
- la représentation de Lewis de la molécule
- la géométrie de la molécule (théorie de Gillespie).

Représenter les doublets non liants (libres) s'il y a lieu.

- a) SH_2
- b) O_2
- c) IF_5
- d) BCl_3
- e) XeBr_2

Exercice 2 (5 points)

- a) Ecrire la structure de Lewis de l'isothiocyanate de méthyle (CH_3NCS).
- b) Donnez l'état d'hybridation des atomes de carbone, d'azote et de soufre de la molécule.
- c) Donner un ordre de grandeur des deux angles de valence constitués des atomes CNC et NCS observés dans la molécule.
- d) Représenter de manière claire, **sur deux dessins séparés**, le squelette σ et le squelette π de cette molécule.

Exercice 3 (10 points)

On rappelle la formule qui permet d'obtenir une valeur approchée du rayon

$$\text{atomique : } r = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

où n représente le nombre quantique principal, Z^* la charge effective et a_0 le rayon de l'atome de Bohr (53 picomètres).

- Calculer le rayon atomique du néon et le rayon atomique du sodium.
- Que peut-on en conclure ? Pourquoi ?
- Ecrire les réactions de première et seconde ionisation du néon.
- Quelles sont les énergies des ions Ne^+ et Ne^{2+} obtenues en utilisant la méthode d'approximation de Slater? Détailler les calculs dans les deux cas.
- En déduire l'énergie de seconde ionisation du néon.

Valeur du coefficient d'écran σ_{ij} exercé sur l'électron j par chaque électron i .

Etat de l'électron i

Etat de l'électron j	1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p	4d	4f	5s,5p
	1s	0,31						
	2s,2p	0,85	0,35					
	3s,3p	1	0,85	0,35				
	3d	1	1	1	0,35			
	4s,4p	1	1	0,85	0,85	0,35		
	4d	1	1	1	1	1	0,35	
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35
	5s,5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	58 Hf Hafnium 178.49	59 Ta Tantalum 180.9479	60 W Tungsten 183.84	61 Re Rhenium 186.207	62 Os Osmium 190.23	63 Ir Iridium 192.217	64 Pt Platinum 195.078	65 Au Gold 196.96655	66 Hg Mercury 200.59	67 Tl Thallium 204.3833	68 Pb Lead 207.2	69 Bi Bismuth 208.98038	70 Po Polonium (209)	71 At Astatine (210)	72 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

Extrait de la classification périodique des éléments

Contrôle continu n°2 – Avril 2017

Unité d'enseignement **Liaisons chimiques**

Durée: 60 minutes - Enseignant référent: Dr Valérie Fritsch

L'usage d'une calculatrice est limité à des appareils non programmables ne comportant ni écran graphique ni caractères alphanumériques. Le prêt d'une calculatrice à un autre candidat est strictement interdit durant l'épreuve. L'usage des téléphones portables est interdit pendant toute la durée des épreuves.

Dans les réponses, numérotez chaque réponse clairement.

Il sera tenu compte de la clarté de la copie dans la note finale.



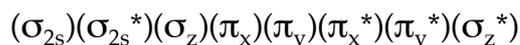
Exercice 1 (2 points)

Décrire comment deux orbitales atomiques p peuvent se recouvrir pour former soit deux orbitales moléculaires (OM) de type σ soit deux OM de type π . Les représenter. Préciser le caractère liant ou antiliant de chaque orbitale moléculaire formée.

Exercice 2 (4 points)

On considère la molécule de monoxyde d'azote NO.

- Donner la structure de Lewis de cette molécule.
- On admettra que les OM de cette molécule sont voisines de celles de N_2 et se classent dans l'ordre suivant :



- Donner la configuration électronique fondamentale de NO. Cette molécule est-elle paramagnétique ou diamagnétique ? Justifier votre réponse.
- Comment évolue la distance N-O lorsque l'on passe de la molécule neutre NO au cation NO^+ et à l'anion NO^- ? Justifier vos réponses.

Exercice 3 (4 points)

On considère la molécule LiH. Les énergies des orbitales atomiques de Li et H sont les suivantes :

$$E(1s_H) = -13,6 \text{ eV}$$

$$E(1s_{Li}) = -67,3 \text{ eV} ; E(2s_{Li}) = -5,4 \text{ eV} ; E(2p_{Li}) = -3,5 \text{ eV}$$

- D'un point de vue énergétique, quelles sont les orbitales atomiques qui peuvent interagir entre elles ? Pourquoi ?
- Dans les interactions entre les orbitales atomiques de Li et de H, quelles sont celles qui présentent un recouvrement nul. Pourquoi ? Que deviennent ces orbitales atomiques dans le diagramme énergétique des orbitales moléculaires ?
- Combien d'orbitales présentent alors un recouvrement non nul ? Représenter dans ce cas les orbitales moléculaires formées. Préciser si ces orbitales moléculaires sont liantes ou antiliantes.

Exercice 4 (10 points)

Etude de la molécule de difluor F_2 .

- Dessiner les orbitales moléculaires de F_2 résultant des interactions entre les orbitales atomiques de valence des deux atomes de fluor. On précise que l'écart énergétique entre les orbitales 2s et 2p est grand. Pour chaque OM, préciser le caractère liant ou antiliant de l'OM. Donner le nom de chaque OM (σ , π , σ^* ou π^*) et préciser les indices g ou u pour chaque OM.
- Pour chaque OM, indiquer sur le dessin la présence de plan(s) nodal(aux) s'il y a lieu.
- Construire le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de F_2 . Indiquer l'occupation électronique de chaque OM. Donner la configuration électronique fondamentale de F_2 . On rappelle que les OM se classent dans l'ordre énergétique suivant : $(\sigma_{1s})(\sigma_{1s}^*)(\sigma_{2s})(\sigma_{2s}^*)(\sigma_z)(\pi_x)(\pi_y)(\pi_x^*)(\pi_y^*)(\sigma_z^*)$
- Calculer l'ordre de liaison de F_2 dans son état fondamental. Proposer une structure de Lewis en accord avec ce résultat.
- Donner la configuration électronique de F_2^{2+} . Cette molécule est-elle paramagnétique ou diamagnétique ? Justifier votre réponse.
- Calculer l'ordre de liaison de F_2^{2+} . Proposer une structure de Lewis en accord avec ce résultat.
- Cette molécule est-elle plus stable ou moins stable que F_2 ? Justifier votre réponse.
- Comment évolue la longueur de la liaison F-F lorsque l'on passe de F_2 à F_2^{2+} ? Justifier votre réponse.

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminium 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

Contrôle continu n°3 – Mai 2017

Unité d'enseignement **Liaisons chimiques**

Durée: 1h30

Enseignant référent: Dr Valérie Fritsch

L'usage des téléphones portables est interdit pendant toute la durée des épreuves, y compris lors de la préparation des épreuves orales. Les appareils doivent impérativement être éteints pendant les épreuves. Ils ne peuvent donc pas être utilisés comme chronomètre ou calculatrice.

L'usage d'une calculatrice est limité à des appareils non programmables ne comportant ni écran graphique ni caractères alphanumériques. Le prêt d'une calculatrice à un autre candidat est strictement interdit durant l'épreuve.

**Dans les réponses, numérotez chaque réponse clairement.
Il sera tenu compte de la clarté de la copie dans la note finale.**

Exercice 1 (4 points)

- Quelles sont les configurations électroniques de Na et de Na⁺ ?
- Déterminer l'énergie de chacune des deux espèces en utilisant l'approximation de Slater.
- Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation.
- Calculer l'énergie de première ionisation du sodium.

Valeur du coefficient d'écran σ_{ij} exercé sur l'électron j par chaque électron i.

Etat de l'électron i

	1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p	4d	4f	5s,5p
1s	0,31							
2s,2p	0,85	0,35						
3s,3p	1	0,85	0,35					
3d	1	1	1	0,35				
4s,4p	1	1	0,85	0,85	0,35			
4d	1	1	1	1	1	0,35		
4f	1	1	1	1	1	1	0,35	
5s,5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

Exercice 2 (2 points)

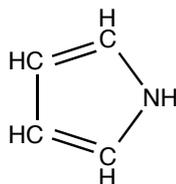
Soit l'ion moléculaire HeH⁻

On donne les énergies suivantes des orbitales atomiques : $1s_{\text{H}} = -13,6 \text{ eV}$ et $1s_{\text{He}} = -23,6 \text{ eV}$

- Proposer une représentation de Lewis pour cet ion.
- Représenter avec soin le diagramme des niveaux énergétiques des orbitales atomiques et des orbitales moléculaires de cet ion. Placer les électrons sur les différentes orbitales.
- Donner l'ordre de liaison de cet ion. Cette espèce est-elle stable ou non ? Justifier votre réponse.

Exercice 3 (2 points)

Soit la molécule de pyrrole :



- Préciser l'état d'hybridation de chaque atome. Quelle sera la géométrie autour de chaque atome ?
- Sur deux dessins séparés**, dessiner **soigneusement** le squelette σ et le squelette π de la molécule en faisant apparaître les recouvrements des orbitales et les électrons de valence ou les électrons π (matérialisés par des flèches) pour tous les atomes.

Exercice 4 (6 points)

Soit la molécule CH

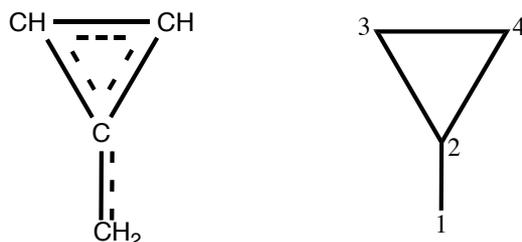
- Pourquoi cette molécule est-elle appelée un radical ?
- Dessiner sa structure de Lewis.
- Les coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires (OM) de la molécule CH sont donnés dans la table ci-dessous, les orbitales moléculaires étant classées par ordre d'énergie croissante.

		H	C			
OM \ OA	OA	$1s_H$	$2s_C$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
	1σ	0,29	0,72	0	0	0,28
	2σ	-0,29	0,62	0	0	-0,71
	π	0	0	1	0	0
	π	0	0	0	1	0
	3σ	1,56	-0,96	0	0	-1,08

- A l'aide du tableau, dessiner ces OM. Préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chaque OM. Pourquoi certaines OM s'appellent σ et d'autres π ?
- Construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (on donne les énergies (en eV) des OA suivantes : $1s_C = -288$; $2s_C = -16,6$; $2p_C = -11,3$; $1s_H = -13,6$). Sur le diagramme, placer les électrons dans les OA et dans les OM.
- Donner la configuration électronique fondamentale de CH.
- Etablir une correspondance entre les OM et la structure de Lewis.
- Pourquoi dit-on que CH est un radical π ?
- Lorsque l'on ionise CH, la longueur de la liaison demeure pratiquement inchangée (112 pm dans CH et 113 pm dans CH⁺). Expliquer ce résultat.

Exercice 5 (6 points)

On s'intéresse au système π de la molécule de méthylène cyclopropène C_4H_4 dans lequel 4 orbitales p sont impliquées ainsi que 4 électrons π .



- Rappeler la formule générale des déterminants séculaires utilisée pour la détermination des énergies des OM du système π .
- Enoncer les approximations de Hückel utilisées dans la méthode de Hückel simple.
- Ecrire le déterminant séculaire correspondant au méthylène cyclopropène. En l'absence de données géométriques expérimentales, on prendra toutes les intégrales β égales entre elles.

On ne développera pas le déterminant !

- La résolution de ce déterminant conduit à 4 solutions :

$$x_1 = +1 ; x_2 = -2,17 ; x_3 = -0,31 ; x_4 = +1,48 \quad \text{avec } x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

- Déterminer les énergies des OM π de ce système.
- Dessiner le diagramme des niveaux d'énergie des OM π du méthylène cyclopropène. On rappelle que les intégrales α et β ont des valeurs négatives.
- Indiquez l'occupation électronique de chaque OM.
- En déduire l'énergie totale du système π du méthylène cyclopropène.
- Comparer l'énergie π obtenue à celle de deux molécules d'éthylène isolées.
- En déduire l'énergie de résonance du système conjugué. Que pouvez-vous en conclure ?

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003				
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182															5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050															13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80				
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29				