

OBJECTIF PRÉPA

CHIMIE

Pour bien démarrer sa prépa



- Conseils, astuces et méthodes
- Approfondissement du programme de terminale
- Nombreux exercices corrigés

OBJECTIF PRÉPA

CHIMIE

Pour bien démarrer sa prépa

André Durupthy

Professeur en classes préparatoires
au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Odile Durupthy

Professeur en classes préparatoires
au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Rosine Fanguet

Professeur au lycée Jean-Lurçat à Martigues

Magali Giacino

Professeur en classes préparatoires
au lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

Alain Jaubert

Professeur en classes préparatoires
au lycée Thiers à Marseille

Maquette de couverture : *Guylaine Moi*

Maquette intérieure : *Véronique Lefebvre*

Composition et mise en page : *Laser Graphie*.

Illustration : *Philippe Kaihlenn* (p. 64).



Pour Hachette Éducation, le principe est d'utiliser des papiers composés de fibres naturelles, renouvelables, recyclables, fabriqués à partir de bois issus de forêts qui adoptent un système d'aménagement durable. En outre, Hachette Éducation attend de ses fournisseurs de papier qu'ils s'inscrivent dans une démarche de certification environnementale reconnue.

© Hachette Livre 2008, 43 quai de Grenelle, 75905 Paris Cedex 15.

www.hachette-education.com

I.S.B.N. 978-2-01-181333-6

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des articles L. 122-4 et L. 122-5 d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et, d'autre part, que « les analyses et les courtes citations » dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite ».

Cette représentation ou reproduction par quelque procédé que ce soit, sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français de l'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Avant-propos

Vous venez d'obtenir le bac et vous vous destinez à des études scientifiques. Cet ouvrage ne ressemble pas à vos manuels de lycée, ni à ceux que vous utiliserez par la suite. Il est destiné à vous aider à franchir ce cap difficile.

Son objectif est double : assurer les bases qui vous permettront de profiter au mieux de l'enseignement que vous allez suivre et vous familiariser avec les problèmes que vous allez aborder et avec les méthodes que vous allez devoir acquérir. Il vous sera également utile tout au long de votre première année d'enseignement supérieur, l'*index* placé en fin d'ouvrage vous permettant de retrouver rapidement le détail qui vous aurait échappé.

Notre expérience d'enseignants, tant au lycée qu'en classes préparatoires, nous a permis de répertorier les principales difficultés sur lesquelles un grand nombre d'étudiants débutants achoppent. Nous y avons porté une attention particulière : il est important d'avoir des idées claires sur les fondements d'une discipline avant d'en aborder les aspects plus complexes.

Chaque chapitre est découpé en trois parties :

- **Un rappel des connaissances essentielles acquises au cours de vos études secondaires, intitulé « Essentiel ».**

Il se peut que vous soyez parfois surpris par la forme de ces rappels. Nous avons en effet regroupé en un ou deux chapitres l'essentiel des connaissances acquises sur un thème donné (structure de la matière, réactions d'oxydoréduction, chimie organique,...) depuis la classe de Seconde. Nous avons plus particulièrement insisté sur les savoirs et les savoir-faire indispensables à la réussite d'études supérieures scientifiques. Si vous les lisez attentivement, vous vous rendrez compte que ce sont effectivement des rappels.

- **Une première série d'exercices, intitulée « Pour faire le point ».**

Ces exercices devraient pouvoir être résolus sans grande difficulté par un élève qui a correctement assimilé la chimie enseignée au lycée. Ils vous permettront de tester et de consolider vos connaissances de base.

- **Une deuxième série d'exercices, intitulée « Pour aller plus loin ».**

Bien qu'ils n'utilisent que les connaissances vues au lycée, ces exercices constituent une initiation aux méthodes que vous allez devoir utiliser dans l'enseignement supérieur. Ils requièrent en général une plus grande rigueur dans l'analyse du système étudié et une plus grande maîtrise des concepts. Il est normal que vous n'arriviez pas à tous les résoudre sans effort ! En les cherchant avec méthode, puis en étudiant les solutions proposées, vous vous familiariserez avec les exercices qui vous seront proposés par la suite.

Les énoncés sont en général suivis de « Conseils ». Commencez par essayer de résoudre le plus de questions possibles sans regarder les conseils. Ensuite, vous pouvez utiliser ces conseils. Enfin, si vous ne trouvez toujours pas, regardez la solution. L'essentiel n'est pas la solution en elle-même, mais les **méthodes** qui ont permis d'y parvenir. Lisez donc très attentivement les solutions et les remarques qui les complètent : il vaut mieux faire peu d'exercices bien compris que d'en survoler beaucoup.

Il ne nous reste qu'à vous féliciter de votre choix pour des études scientifiques et à vous souhaiter de les mener avec succès.

Les auteurs

Sommaire

1. Structure de la matière.....	6
2. Réaction chimique, équation chimique, avancement de réaction.....	26
3. Techniques de suivi d'une réaction chimique.....	44
4. Quotient de réaction, constante d'équilibre, évolution d'un système.....	63
5. Les réactions acido-basiques.....	81
6. Les réactions d'oxydoréduction.....	100
7. Vitesse d'une réaction chimique.....	119
8. Chaînes carbonées et groupes caractéristiques en chimie organique.....	142
9. Quelques réactions en chimie organique.....	161
■ Annexes	
1. Constantes d'acidité de couples acide-base à 25 °C.....	179
2. Puissances de 10, unités, conductivité molaire ionique, alphabet grec.....	181
3. Précision d'un résultat, chiffres significatifs.....	183
4. Utilisation des calculatrices en chimie.....	184
I ndex.....	189

■ En couverture

Verso de la couverture : Constantes et unités utiles en chimie ; indicateurs colorés.

Dernière page : Classification périodique.

1

Structure de la matière

LES OBJECTIFS

- Savoir établir la structure électronique d'un atome
- Savoir établir la formule de Lewis d'une molécule
- Savoir utiliser la Classification périodique des éléments
- Savoir évaluer une énergie de réaction en fonction des énergies de liaison

LES OUTILS MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

- Connaître l'énergie ε d'un photon de fréquence ν soit $\varepsilon = h \cdot \nu$

RAPPEL

- Charge élémentaire :
 $e = + 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

RAPPEL

	Masse (kg)	Charge
Proton	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$+ e$
Neutron	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0
Électron	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$- e$

REMARQUE

Les masses du neutron et du proton sont très voisines et très supérieures à celle de l'électron. La masse d'un atome ou d'un ion contenant A nucléons est donc pratiquement égale à la masse du noyau :

$$A \cdot m_{\text{proton}}$$

n	Symbole	Charge
1	K	$2n^2 = 2$
2	L	$2n^2 = 8$
3	M	$2n^2 = 18$

Doc. 1 Application du principe de Pauli aux trois premières couches.

1 Structure de l'atome

● Atome

Un **atome** est une entité électriquement neutre, formée d'un **noyau** chargé positivement et d'**électrons** chargés négativement, en mouvement dans le vide autour de lui.

Le noyau est constitué de A **nucléons** :

- Z **protons**, portant chacun une charge électrique $+ e$;
- $(A - Z)$ **neutrons**.

La charge du noyau est donc $+ Z \cdot e$.

Les Z électrons, portant chacun une charge électrique $- e$, gravitent autour du noyau.

● Ions

- En perdant des électrons, les atomes se transforment en **cations** chargés positivement.
- En gagnant des électrons, les atomes se transforment en **anions** chargés négativement.

● Cortège électronique

• Les électrons d'un atome ou d'un ion se répartissent en **couches**, caractérisées par un nombre entier n , supérieur à 0. Chaque couche est aussi désignée par une lettre. Ainsi, aux valeurs 1, 2, 3, 4, ..., de n correspondent les lettres K, L, M, N, \dots

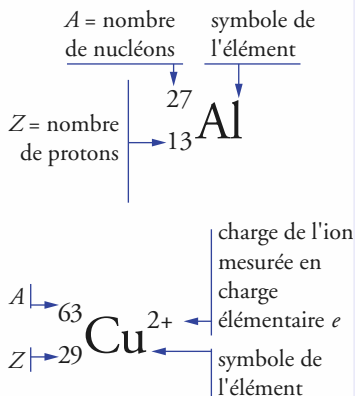
• La répartition des électrons sur ces couches est déterminée par deux principes.

Principe de Pauli : Une couche de numéro n peut contenir au maximum $2n^2$ électrons (doc. 1).

Principe de construction : Dans l'état le plus stable de l'atome ou de l'ion, les électrons occupent successivement les couches en commen-

RAPPEL

Représentation d'un atome (a) et d'un ion (b) :



çant par celles dont le numéro est le plus faible : l'état correspondant de l'atome est son **état fondamental**.

• La dernière couche occupée est appelée *couche externe* : ses électrons sont les *électrons de valence*. Les électrons des *couches internes* sont appelés *électrons de cœur*.

▶ Voir exercices n°s 1 et 2

● Élément chimique

• Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z . Tous les atomes ou les ions de cet élément ont un noyau comportant Z protons.

Tous les atomes de cet élément ont le même cortège électronique formé de Z électrons ; ils présentent donc les mêmes propriétés chimiques.

• Des isotopes possèdent le même numéro atomique Z , mais des nombres A de nucléons différents. Ils appartiennent donc au même élément et présentent les mêmes propriétés *chimiques*. Leurs propriétés *nucléaires* sont cependant différentes.

• **Principe de conservation** : Au cours des réactions chimiques, les différents éléments se conservent.

▶ Voir exercice n° 3

2 Édifices chimiques

Les molécules, les ions polyatomiques et les cristaux sont des exemples d'**édifices chimiques**.

● Règles de l'octet et du duet

• Les atomes des *gaz nobles* (hélium, néon, argon, ...) présentent une grande inertie chimique car ils sont très stables. Cette grande stabilité est due à leur structure électronique externe : un **duet** c'est-à-dire un doublet d'électrons pour l'hélium, un **octet** c'est-à-dire quatre doublets d'électrons pour les autres.

• Au cours des réactions chimiques, les atomes ont tendance à acquérir une structure électronique plus stable que la leur :

- les atomes dont le numéro atomique est voisin de celui de l'hélium adoptent sa structure électronique stable, un **duet** ;
- les autres atomes adoptent, lorsque cela est possible, une structure électronique externe en **octet**.

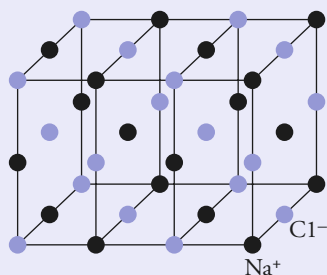
● Cristaux ioniques

Un cristal ionique est un solide constitué d'anions et de cations régulièrement disposés dans l'espace. L'ensemble est électriquement neutre (doc. 2). La formule d'un cristal ionique est une formule statistique qui indique la nature et la proportion des ions présents dans le cristal.

▶ Voir exercice n° 4

RAPPEL

- Les propriétés *chimiques* dépendent de la structure électronique.
- Les propriétés *nucléaires* dépendent du noyau.



Doc. 2 Ce cristal est constitué d'ions Na^+ et Cl^- . La neutralité électrique de l'édifice impose que ces deux ions soient présents en quantités égales : la formule du cristal de chlorure de sodium est donc NaCl .

Acide sulfurique :
 H_2SO_4

Doc. 3 Dans la *formule brute* d'une molécule, les symboles des éléments présents sont écrits côte à côte avec, en indice en bas à droite, le nombre d'atomes de chaque élément.

Élément	Formule électronique	Covalence
H	$(K)^1$	$(2 - 1) = 1$
C	$(K)^2(L)^4$	$(8 - 4) = 4$
N	$(K)^2(L)^5$	$(8 - 5) = 3$
O	$(K)^2(L)^6$	$(8 - 6) = 2$
P	$(K)^2(L)^7$	$(8 - 7) = 1$

Doc. 4 Relation entre la structure électronique externe et la covalence d'un élément.

Exemple : Établissement de la formule de Lewis du dioxyde de carbone

1. Dioxyde de carbone : CO_2 .

2. C : $(K)^2(L)^4$; $n_e(\text{C}) = 4$.

O : $(K)^2(L)^6$; $n_e(\text{O}) = 6$.

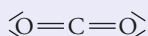
3. $n_{\text{liaison}}(\text{C}) = (8 - 4) = 4$.

$n_{\text{liaison}}(\text{O}) = (8 - 6) = 2$.

4. $n_{\text{total}} = (1 \times 4) + (2 \times 6) = 16$.

$n_{\text{doublet}} = \frac{16}{2} = 8$.

5. Représentation de Lewis :



● Molécules

Une molécule est une entité chimique électriquement neutre, formée d'un nombre limité d'atomes (doc. 3).

Liaison covalente et règle de l'octet et du duet

La liaison covalente consiste en la mise en commun par deux atomes d'un ou de plusieurs doublets d'électrons, appelés **doublets de liaison** ou **doublets liants**. Les électrons mis en commun appartiennent à chacun des deux atomes et doivent être pris en compte dans le total des électrons de chaque atome.

Chaque doublet liant apportant un électron supplémentaire à un atome, le nombre de liaisons covalentes qu'établit un atome est égal au nombre d'électrons qui lui manquent pour acquérir une structure électronique stable (*octet* ou *duet*).

Le nombre de liaisons covalentes que peut former un atome est appelé la **covalence** de l'atome (doc. 4).

Représentation de Lewis d'une molécule

Dans la représentation de Lewis d'une molécule, le symbole de l'élément représente le noyau de l'atome et les électrons internes. Les électrons externes sont figurés par un tiret, s'ils forment un doublet et par un point s'ils sont célibataires.

Un *doublet liant* est représenté par un tiret situé *entre* les symboles des deux atomes.

Un *doublet non liant* est représenté par un tiret situé *autour* du symbole de l'atome auquel il appartient.

Établissement de la formule de Lewis d'une molécule

1. Écrire le nom et la formule brute de la molécule.

2. Déterminer le nombre n_e d'électrons externes de chaque atome, soit en établissant sa configuration électronique, soit à partir de sa place dans la Classification périodique des éléments.

3. En déduire la covalence de chaque atome c'est-à-dire le nombre n_{liaison} de liaisons covalentes qu'il doit établir pour acquérir une structure stable.

4. Calculer le nombre total n_{total} d'électrons externes de la molécule. En déduire le nombre n_{doublet} de doublets externes.

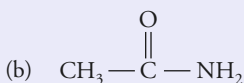
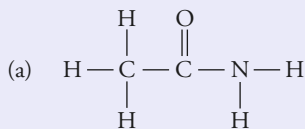
5. Répartir les doublets de la molécule en doublets liants et non liants en respectant la covalence des différents atomes, c'est-à-dire en appliquant la règle du duet pour l'hydrogène et celle de l'octet pour les autres atomes.

▶ Voir exercices n^{os} 5, 6 et 9

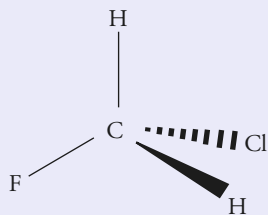
Formules développée et semi-développée d'une molécule

Dans la formule développée, on représente toutes les liaisons par des tirets.

Exemple : Formules de l'éthanamide : (a) développée ; (b) semi-développée.



Exemple : Représentation de la molécule de chlorofluorométhane CH_2ClF .



Dans la formule semi-développée, on ne représente pas les liaisons des atomes d'hydrogène. Ceux-ci sont directement accolés aux atomes auxquels ils sont liés).

● Structure des molécules

Répulsion des électrons externes

Les doublets d'électrons externes d'un même atome tendent à se repousser les uns les autres. La structure adoptée par une molécule est donc celle où les doublets d'électrons externes, liants ou non liants, autour de chaque atome, s'écartent au maximum les uns des autres.

Convention de CRAM

- Un trait plein (—) représente une liaison entre deux atomes situés dans le plan de la figure ; les angles entre les liaisons ainsi représentées sont respectés.
- Un triangle allongé plein (▴) représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe du triangle) et un atome situé au-dessus de ce plan (à la base du triangle).
- Un triangle allongé hachuré (▴) représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe) et un atome situé en arrière de ce plan (à la base).

▶ Voir exercice n° 7

3 Classification périodique

● Principe de la Classification périodique

La Classification périodique est un tableau à 18 colonnes (voir la dernière page de l'ouvrage)* dans lequel :

- les éléments sont classés par numéro atomique Z croissant ;
- chaque ligne du tableau est appelée **période** ;
- une nouvelle période apparaît chaque fois que le remplissage électronique fait intervenir une nouvelle couche ;
- les éléments dont les atomes ont la même structure électronique externe se trouvent dans une même colonne.

● Utilisation de la Classification périodique

Les propriétés chimiques d'un élément sont déterminées par sa structure électronique externe. D'après le principe de construction de la Classification périodique, les atomes des éléments qui se trouvent dans une même colonne ont la même structure électronique externe et possèdent donc des propriétés chimiques voisines : ils constituent une **famille** (doc. 5).

Application :

- Pour obtenir un duet ou un octet électronique, les atomes qui ont un, deux ou trois électrons sur leur couche externe peuvent les perdre en don-

Colonne	Famille
1	alcalins
2	alcalino-terreux
17	halogènes
18	gaz nobles

Doc. 5 Principales familles d'éléments.

RAPPEL

Les atomes situés dans la colonne k (pour k allant de 13 à 18) ont $(k - 10)$ électrons externes.

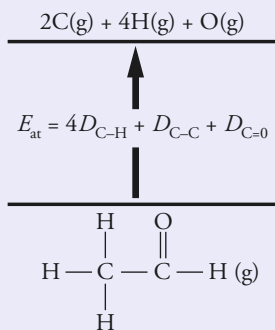
Ainsi :

- les *halogènes* (colonne 17) ont $(17 - 10) = 7$ électrons externes ;
- les *gaz nobles* (colonne 18) ont $(18 - 10) = 8$ électrons externes (à l'exception de l'hélium).

RAPPEL

$$1 \text{ mole de molécules} \\ = \\ 6,022 \cdot 10^{23} \text{ molécules}$$

Exemple : Énergie d'atomisation de la molécule d'éthanal.

**RAPPEL**

Une réaction **exothermique** correspond à une **énergie de réaction négative**.

Une réaction **endothermique** correspond à une **énergie de réaction positive**.

nant des cations portant une, deux ou trois charges élémentaires positives. Ces atomes, situés dans les colonnes 1 (Na, K, ...), 2 (Mg, Ca, ...) et 13 (Al, ...) de la Classification, sont plutôt **donneurs d'électrons**.

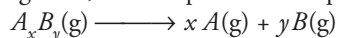
• Pour obtenir un octet électronique, les atomes qui ont cinq, six ou sept électrons de valence peuvent gagner trois, deux ou un électron en donnant des anions portant trois, deux ou une charges élémentaires négatives. Ces atomes, situés dans les colonnes 15 (celle de l'azote), 16 (celle de l'oxygène) et 17 (celle des halogènes) de la Classification, sont plutôt **accepteurs d'électrons**.

• Pour obtenir un octet électronique, les atomes qui ont quatre, cinq, six ou sept électrons de valence peuvent engager quatre, trois, deux ou une liaison covalente. Ces atomes sont situés dans les colonnes 14 (celle du carbone), 15 (celle de l'azote), 16 (celle de l'oxygène) et 17 (celle des halogènes) de la Classification.

▶ Voir exercices n°s 9, 10 et 11

4 Aspect énergétique**● Énergie de cohésion d'une molécule**

L'énergie molaire de cohésion d'une molécule est égale à son **énergie molaire d'atomisation**. C'est l'énergie qu'il faut fournir à une mole de molécules, prises à l'état gazeux, pour les dissocier en leurs atomes constitutifs, à l'état gazeux, selon le processus d'équation :



E_{at} s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

● Énergie de liaison covalente

- Pour une espèce diatomique AB , l'énergie de la liaison AB , notée D_{AB} , est égale à l'énergie d'atomisation d'une mole de molécules AB .
- Pour une espèce polyatomique, l'énergie de la liaison AB est égale à l'énergie qu'il faut fournir à une mole de molécules AB à l'état gazeux pour casser la liaison AB et obtenir les groupes A et B à l'état gazeux.
- L'énergie molaire d'*atomisation* d'une molécule est égale à la somme des énergies moyennes des liaisons présentes dans la molécule.

● Énergie de réaction

L'**énergie de réaction** est la variation d'énergie chimique qui accompagne la transformation d'un système, siège d'une réaction chimique.

L'énergie molaire de réaction d'une réaction chimique, E_r , est l'énergie chimique mise en jeu quand l'avancement de cette réaction augmente d'une mole.

L'énergie molaire d'une réaction chimique où réactifs et produits sont **tous à l'état gazeux**, se détermine en faisant le bilan énergétique des liaisons rompues et des liaisons formées au cours de la réaction :

$$\begin{array}{l} \text{énergie molaire} \\ \text{de} \\ \text{réaction} \end{array} = \begin{array}{l} \text{somme des} \\ \text{énergies des} \\ \text{liaisons rompues} \end{array} - \begin{array}{l} \text{somme des} \\ \text{énergies des} \\ \text{liaisons formées} \end{array}$$

▶ Voir exercice n° 12

Pour faire le point...

1 Structure électronique d'atomes ou d'ions

- L'oxygène ($Z = 8$) peut donner des ions oxyde O^{2-} .
 - Déterminer la structure électronique de l'atome dans son état fondamental en représentant sa formule électronique. Préciser la couche externe et le nombre d'électrons qu'elle comporte.
 - Répondre aux mêmes questions pour l'ion O^{2-} .
- Le béryllium ($Z = 4$), de symbole Be, peut donner des ions Be^{2+} .
 - Déterminer la structure électronique de l'atome dans son état fondamental en représentant sa formule électronique. Préciser la couche externe et le nombre d'électrons qu'elle comporte.
 - Répondre aux mêmes questions pour l'ion Be^{2+} .

Conseil

Utiliser le numéro atomique des différents éléments.

2 Structure électronique de l'aluminium

- Énoncer le principe de Pauli et le principe de construction.
- On considère l'atome d'aluminium ($Z = 13$) pour lequel on propose diverses formules électroniques : $(K)^3(L)^6(M)^4$; $(K)^2(L)^5(M)^6$; $(K)^2(L)^{11}$; $(K)^2(L)^8(M)^3$; $(K)^1(L)^8(M)^4$.
 - Quelles sont celles qui ne respectent pas le principe de Pauli ? Que peut-on dire des atomes correspondants ?
 - Parmi les formules respectant le principe de Pauli, quelle est celle qui correspond à l'état fondamental de l'atome de magnésium ? Combien d'électrons comporte la couche externe ?

Conseil

Déterminer, par application du principe de Pauli, le nombre maximal d'électrons de chaque couche.

3 Composition d'atomes ou d'ions

- Déterminer la composition des noyaux suivants :
 - ${}_{10}^{21}\text{Ne}$;
 - ${}_{11}^{23}\text{Na}$;
 - ${}_{41}^{93}\text{Nb}$;
 - ${}_{10}^{22}\text{Ne}$;
 - ${}_{28}^{59}\text{Ni}$.
- Certains sont-ils isotopes d'un même élément ?
- Déterminer la composition, c'est-à-dire le nombre de protons, neutrons et électrons, des entités suivantes :
 - ${}^{31}\text{P}$;
 - ${}^{37}\text{Cl}^-$;
 - ${}^{59}\text{Ni}^{2+}$.

Données : numéros atomiques des éléments considérés : Ni : 28 ; P : 15 ; Cl : 17.

Conseils

- Revoir la notation des noyaux et la définition d'un isotope.
- Utiliser le numéro atomique des différents éléments.

➤ Voir aussi l'exercice 13

4 Phosphore de magnésium

- Déterminer la structure électronique des atomes des éléments magnésium Mg ($Z = 12$) et phosphore P ($Z = 15$).
- En déduire la formule des ions que donnent ces deux éléments.

3. Le magnésium réagit avec le phosphore pour donner du phosphure de magnésium constitué d'ions calcium et phosphure.

Proposer une formule pour le cristal de phosphure de magnésium.

Conseils

- Appliquer la règle de l'octet.
- Utiliser le fait que tout échantillon de matière est électriquement neutre.

5 Formule de Lewis du chlorure d'hydrogène

Le chlorure d'hydrogène a pour formule HCl.

- a. Déterminer la structure électronique des atomes de chlore ($Z = 17$) et d'hydrogène ($Z = 1$).
- b. Combien d'électrons externes possèdent-ils ?
2. Combien manque-t-il d'électrons à chaque atome pour obtenir une structure stable ? En déduire leur covalence.
3. Déterminer le nombre total n_{total} d'électrons externes de la molécule, puis le nombre n_{doublet} de doublets externes.
4. Établir la représentation de Lewis de cette molécule. Préciser les doublets liants et non liants de chaque atome.

Conseils

- Se rappeler que les gaz nobles ont une structure électronique externe en octet ou en duet.
- Utiliser le fait que, lors du décompte des électrons entourant un atome, les électrons des doublets liants sont pris en compte dans le total pour chaque atome.
- Répartir les doublets non liants en respectant la covalence des différents atomes.

6 Formule de Lewis de l'hydroxylamine

Les éléments hydrogène, azote et oxygène ont pour numéro atomique respectif 1, 7 et 8.

1. Déterminer la structure électronique des trois atomes à l'état fondamental.
2. Combien d'électrons leur manque-t-il pour obtenir une structure stable ? En déduire le nombre de liaisons covalentes qu'ils doivent établir pour obtenir cette structure.
3. On considère la molécule d'hydroxylamine, de formule brute NH_3O . Établir la représentation de Lewis de la molécule. Préciser les doublets liants et non liants.

Conseils

- Se rappeler que les gaz nobles ont une structure électronique externe en octet ou en duet.
- Utiliser le fait que, lors du décompte des électrons entourant un atome, les électrons des doublets liants sont pris en compte dans le total pour chaque atome.
- Revoir la méthode exposée dans l'Essentiel.

7 Composé du silicium et du chlore

1. Établir les formules électroniques de l'élément silicium ($Z = 14$) et l'élément chlore ($Z = 17$). Combien d'électrons leur manque-t-il pour obtenir une structure stable ? Combien de liaisons covalentes doivent-ils établir pour obtenir cette structure ?
2. Établir la formule de la molécule la plus simple formée uniquement à partir des éléments silicium et chlore.

- Établir la représentation de Lewis de cette molécule. Préciser les doublets liants et non liants.
- En déduire la structure géométrique de la molécule.

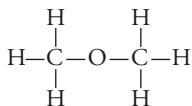
Conseil

• Utiliser les mêmes conseils qu'à l'exercice 6.

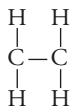
▶ Voir aussi l'exercice 14

8 Règle de l'octet

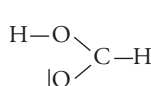
- Dans les formules suivantes, les atomes respectent-ils les règles du duet et de l'octet ?



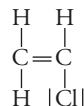
(a)



(b)



(c)



(d)

- Rectifier éventuellement les représentations proposées en tenant compte des doubles liants et non liants et vérifier le nombre total d'électrons périphériques.

Conseil

Utiliser le fait que, lors du décompte des électrons entourant un atome, les doublets liants sont pris en compte dans le total pour chaque atome.

9 Une famille

- Quels sont les éléments ($Z < 54$) appartenant à la même famille que le chlore ? Comment les nomme-t-on ? Combien d'électrons externes possèdent leurs atomes ?
- Quelle est la formule électronique de l'ion chlorure ?
 - En déduire la formule générale des ions que donnent les éléments de cette famille.
 - Quelle est la formule générale du composé formé entre ces éléments et l'élément argent ?
- Quelle est la covalence du chlore ?
 - Quelle est la représentation de Lewis de la molécule de dichlore ? Préciser le nombre de doublets liants et non liants. En déduire la structure électronique externe de la molécule de diiode.
 - Quelle est la formule générale du composé formé entre ces éléments et l'élément phosphore, situé dans la 15^e colonne de la Classification ?

Conseils

- Utiliser la Classification périodique et revoir le principe de sa construction.
- Appliquer la règle de l'octet.
- L'ion argent a pour formule Ag^+ .

10 Famille du carbone

- D'après la règle de l'octet, quel(s) ion(s) peut (peuvent) donner l'atome de carbone ? Leur formation est-elle facile ?
 - Quelle est la covalence de l'atome de carbone ?
- Quels sont les éléments appartenant à la même famille que le carbone ($Z = 6$) ?
 - Quelle est la formule de l'oxyde que donnent ces différents éléments ?

Conseils

- Utiliser la Classification périodique et revoir le principe de sa construction.
- Utiliser la covalence des éléments considérés.

11 Famille du lithium

- Quels sont les éléments appartenant à la même famille que le lithium ($Z = 3$) ? Comment les nomme-t-on ? Combien d'électrons externes possèdent leurs atomes ?
- Quelle est la formule électronique de l'ion lithium ?
 - En déduire la formule générale des ions que donnent les éléments de cette famille.
 - Quelle est la formule générale du composé ionique formé entre ces éléments et l'élément oxygène ?

Conseils

- Utiliser la Classification périodique et revoir le principe de sa construction.
- Appliquer les règles du duet et de l'octet en repérant la place des éléments dans la Classification.

12 Combustion du méthanol

En phase gazeuse, le méthanol CH_4O réagit avec le dioxygène pour donner du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

- Écrire l'équation de cette combustion avec les nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles.
- Écrire les formules développées des différentes espèces.
- En déduire l'énergie molaire de réaction E_r .
Données : Dans la molécule de CO_2 : $D_{\text{C}=\text{O}} = 804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 $D_{\text{O}=\text{O}} = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{O}-\text{H}} = 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{C}-\text{H}} = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $D_{\text{C}-\text{C}} = 345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{C}-\text{O}} = 356 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conseils

- Utiliser la covalence des différents éléments.
- Dénumérer les liaisons rompues et les liaisons formées.

 Voir aussi l'exercice 16

Pour s'entraîner...

13 Élément et isotopes

- Dans la Classification périodique à dix-huit colonnes, chaque élément peut être repéré par son abscisse et son ordonnée. L'abscisse désigne le numéro de colonne et l'ordonnée le numéro de période. On considère un élément Y , à identifier, dont les coordonnées sont (1 ; 4).
 - Déterminer, grâce à la Classification, son nom, son symbole et son numéro atomique. À quelle famille appartient-il ?
 - Établir, à partir de sa place dans la Classification, la structure électronique de l'atome correspondant dans l'état fondamental.
 - Quels sont les ions qu'il peut donner ? Ces ions ont-ils la structure électronique d'un gaz noble ?
- Y possède trois isotopes naturels, notés ^{39}Y , ^{40}Y et ^{41}Y .
 - Rappeler la signification du nombre figurant dans la notation. Préciser la composition du noyau.

b. Rappeler la définition des isotopes. Les isotopes ont-ils les mêmes propriétés chimiques ? les mêmes propriétés nucléaires ?

Conseil

Une nouvelle ligne du tableau est utilisée chaque fois que le remplissage électronique fait intervenir une nouvelle couche.

14 Formule de l'hydrazine

1. L'hydrazine est une molécule formée uniquement à partir des éléments azote et hydrogène. Sachant que :

- la molécule d'hydrazine comporte quatre atomes d'hydrogène ;
- toutes les liaisons de la molécule sont des liaisons covalentes simples ;
- tous les atomes de la molécule ont une structure électronique stable ;

proposer une formule pour la molécule.

2. Écrire la représentation de Lewis de la molécule. Quel est le nombre de doublets non liants de la molécule ?

3. En considérant successivement la répulsion des doublets autour des deux atomes d'azote, préciser les caractéristiques géométriques de la molécule. Cette molécule est-elle plane ?

Conseil

Se rappeler que, dans une molécule, les doublets des différentes liaisons ont tendance à s'écartier au maximum les uns des autres.

15 Molécule interstellaire

L'étude des ondes radio venues de l'espace permet de déceler la présence de molécules et même de les identifier. Certaines de ces molécules n'avaient jamais été observées sur Terre : c'est le cas de la molécule étudiée dans cet exercice.

1. La molécule ne contient que des atomes de carbone, d'azote et d'hydrogène. Ses pourcentages atomiques en azote et en carbone sont respectivement de 20,0 % et 60,0 %. Déterminer sa formule sous la forme $C_xH_yN_z$ en précisant les relations entre x , y et z . Peut-on en déduire les valeurs de x , y et z ?

2. La molécule ne contient qu'un seul atome d'azote. Déterminer les valeurs de x , y et z .

3. Proposer une représentation de Lewis pour la molécule étudiée.

Conseils

- La somme des pourcentages doit être égale à 100.
- Utiliser la valence des différents éléments.

16 Obtention du tétrachlorométhane en phase gazeuse

En présence de lumière, le méthane CH_4 réagit avec le dichlore Cl_2 en excès pour donner le tétrachlorométhane CCl_4 et du chlorure d'hydrogène HCl .

1. Écrire l'équation de la réaction mettant en jeu une mole de tétrachlorométhane.

2. Déterminer l'énergie molaire de cette réaction. La réaction est-elle exo- ou endothermique ?

3. a. Le rôle de la lumière est de casser les molécules de dichlore. Quelle est la longueur d'onde maximale des radiations utilisables ?

b. Y a-t-il une limite inférieure ? Justifier la réponse.

Données : $D_{\text{C-H}} = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{C-Cl}} = 327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $D_{\text{Cl-Cl}} = 243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$D_{\text{H-Cl}} = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Constante d'Avogadro : $N_{\text{A}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Conseils

• Utiliser les formules développées des espèces pour faire le bilan des liaisons rompues et des liaisons formées au cours de la réaction.

• Relier l'énergie ε d'un photon à sa longueur d'onde : $\varepsilon = h \cdot \frac{c}{\lambda}$.

• Distinguer grandeurs molaires et grandeurs moléculaires.

• Envisager les effets de photons très énergétiques.

17 Limites du modèle de Lewis

On considère les molécules de bromure d'hydrogène HBr (a), de trifluorure de bore BF₃ (b) et de monoxyde d'azote NO (c).

- Déterminer le nombre d'électrons de valence des différents éléments présents dans ces trois molécules.
- Proposer une représentation de Lewis pour chacune de ces molécules.
- Chaque atome adopte-t-il la structure électronique du gaz noble qui le suit ? La règle du duet ou de l'octet est-elle toujours respectée ?

Conseils

• Déduire, de la place des différents éléments dans la Classification, le nombre d'électrons externes et la valence de chaque élément.

• Déterminer le nombre total d'électrons externes de la molécule et les répartir sans oublier l'existence de doublets non liants.

18 Extension du modèle de Lewis

1. Quel est le nombre maximal d'électrons que peut contenir une couche de numéro n ?

Qu'en est-il pour la couche L ? pour la couche M ?

2. Le difluor ($Z(\text{F}) = 9$) réagit avec le phosphore ($Z(\text{P}) = 15$) pour donner deux composés stables PF _{x} et PF _{y} .

a. Dans la molécule PF _{x} , tous les atomes ont un octet électronique. Déterminer x . Écrire la formule de Lewis de la molécule. Préciser le nombre de doublets liants et non liants de cette molécule.

b. PF _{y} correspond à des molécules de formule PF₅. Sachant que tous les atomes de fluor ont un octet électronique, proposer une formule de Lewis pour la molécule. Préciser le nombre de doublets liants et non liants de cette molécule.

c. Quels sont les électrons du phosphore utilisés pour former les liaisons supplémentaires lors du passage de PF _{x} à PF₅ ?

3. *Généralisation* : lors de la formation des liaisons chimiques, les atomes dont la couche externe a un numéro n supérieur ou égal à 3, peuvent s'entourer de plus de huit électrons : on dit qu'il y a *extension de l'octet*.

Un atome dont la couche externe a p électrons peut former au maximum p liaisons covalentes dans une molécule électriquement neutre.

a. Par exemple, la molécule d'oxychlorure de phosphore a pour formule POCl_3 . Sachant que tous les atomes de chlore ont un octet électronique, proposer une formule de Lewis pour la molécule. Préciser le nombre de doublets liants et non liants de cette molécule.

b. Montrer que l'extension de l'octet permet de justifier l'existence des deux oxydes de soufre : SO_2 et SO_3 .

Sachant que tous les atomes d'oxygène ont un octet électronique, proposer une formule de Lewis pour ces deux molécules. Préciser le nombre de doublets liants et non liants.

Conseils

- Suivre les consignes données à chaque question.
- Revoir la résolution des exercices relatifs au modèle de Lewis (exercices 5, 6 et 7).

1 Structure électronique d'atomes ou d'ions

1. a. L'atome d'oxygène comporte huit électrons : deux se placent sur la couche K qui est alors saturée. Les six autres occupent la couche L : la formule électronique de l'atome d'oxygène à l'état fondamental est donc : $(K)^2(L)^6$. La couche externe, la couche L , serait saturée par huit électrons.

b. L'ion oxyde O^{2-} possède deux électrons de plus que l'atome. La couche L de l'atome n'étant pas saturée, ces deux électrons se placent sur cette couche. La formule électronique de l'ion oxyde à l'état fondamental est donc : $(K)^2(L)^8$.

2. a. L'atome de béryllium possède quatre électrons : deux se placent sur la couche K qui est alors saturée ; les deux électrons restant se placent sur la couche L . La couche externe, la couche L , comporte deux électrons. La formule électronique de l'atome de béryllium à l'état fondamental est donc : $(K)^2(L)^2$.

b. L'ion béryllium Be^{2+} possède deux électrons de moins que l'atome. Les deux électrons restants se placent sur la couche K qui est alors saturée. La formule électronique de l'ion béryllium à l'état fondamental est donc : $(K)^2$.

2 Structure électronique de l'aluminium

2. a. Les structures $(K)^3(L)^6(M)^4$ et $(K)^2(L)^{11}$ ne respectent pas la règle de Pauli : il n'existe pas d'atomes ayant cette structure.

b. $(K)^2(L)^8(M)^3$ correspond à l'état fondamental de l'atome d'aluminium. Il possède trois électrons sur sa couche externe, la couche M . Les structures $(K)^2(L)^7(M)^4$ et $(K)^1(L)^8(M)^4$ ne correspondent pas à l'état fondamental de l'atome d'aluminium mais à des états dont l'énergie est supérieure, appelés *états excités* de l'atome.

3 Composition d'atomes ou d'ions

1. a. Par convention, le nombre Z de protons du noyau est indiqué en indice devant le symbole de l'élément ; le nombre A de nucléons (protons et neutrons) est indiqué en exposant devant ce symbole. Le nombre de neutrons est donc donné par $(A - Z)$. On en déduit :

a. ${}_{10}^{21}\text{Ne}$: 10 protons, 11 neutrons ; b. ${}_{11}^{23}\text{Na}$: 11 protons, 12 neutrons ;

c. ${}_{41}^{93}\text{Nb}$: 41 protons, 52 neutrons ; d. ${}_{10}^{22}\text{Ne}$: 10 protons, 12 neutrons ;

e. ${}_{28}^{59}\text{Ni}$: 28 protons, 31 neutrons.

2. ${}_{10}^{21}\text{Ne}$ et ${}_{10}^{22}\text{Ne}$ sont deux isotopes puisque leurs noyaux ont le même nombre de protons.

3. a. Le symbole P correspond à l'élément phosphore dont le numéro atomique Z est égal à 15 : le noyau comporte donc **quinze protons**.

La notation ${}^{31}\text{P}$ indique que le nombre A de nucléons du noyau est égal à 31. Le noyau comprend donc 15 protons et $(31 - 15)$, soit **seize neutrons**.

RAPPEL

Deux isotopes ont le même numéro atomique Z , mais des nombres de nucléons différents.