

I/ QUESTIONS D'ATOMISTIQUE ET DE LIAISONS CHIMIQUES

Question 1 : On considère le baryum ($Z = 56$) ^{137}Ba .

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. L'atome de baryum ^{137}Ba possède 56 électrons
- B. L'atome de baryum ^{137}Ba possède 81 neutrons.
- C. Le nombre de protons est identique entre deux isotopes du même élément.
- D. Deux isotopes présentent les mêmes propriétés chimiques et physiques.
- E. Le numéro atomique d'un élément correspond au nombre de nucléons.

Question 2 : On rappelle que l'énergie d'ionisation est l'énergie à fournir pour arracher un électron d'un niveau n .

Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Les systèmes hydrogénoïdes correspondent exclusivement à des espèces non chargées. ✓
- B. L'énergie d'un électron dans un système hydrogénoïde est proportionnelle à n^2 . ✓
- C. L'énergie d'un électron de Be^{3+} au niveau $n = 2$ est égale à 54,4 eV.
- D. L'énergie d'un électron de Be^{3+} au niveau $n = 2$ est 4 fois plus faible que l'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène au niveau fondamental.
- E. L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène au niveau fondamental est égale à 13,6 eV.

Question 3 :

Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. l désigne le nombre quantique principal et peut prendre des valeurs relatives. ✓
- B. Le nombre quantique magnétique désigne la forme des orbitales atomiques. ✓
- C. Un électron caractérisé par les nombres quantiques $n = 2$ et $l = 2$ appartient à une orbitale atomique de symétrie sphérique. ✗
- D. Un électron caractérisé par le nombre quantique principal $n = 2$ possède 8 états quantiques différents.
- E. Pour le ruthénium, l'orbitale 4d est plus énergétique que l'orbitale 4p.

Question 4 :

On considère l'atome de sodium Na ($Z = 11$).

Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. L'atome de sodium appartient au bloc s.
- B. L'atome de sodium est moins électronégatif que l'atome de lithium Li ($Z = 3$).
- C. L'électron possédant les nombres quantiques $n = 3$, $l = 1$, $m = 0$ et $s = +1/2$ appartient à l'atome de sodium.
- D. L'atome de sodium possède uniquement 6 orbitales atomiques.
- E. Au sein de l'atome de sodium, l'énergie de l'orbitale 3s ne dépend que du nombre quantique principal n .

Question 5 : On considère le nickel ($Z = 28$)

Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La configuration électronique de l'atome de nickel dans son état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$.
- B. La configuration électronique de l'atome de nickel dans son état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.
- C. La configuration électronique de l'atome de nickel dans son état fondamental est $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.
- D. La configuration électronique de Ni^{2+} est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^1$.
- E. Ni^{2+} possède 6 électrons de valence.

Question 6 : On considère l'atome de configuration absolue $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Les couches électroniques de cet atome sont remplies.
- B. Cet atome possède 2 électrons sur sa couche de valence.
- C. Cet atome est un halogène.
- D. Cet atome se comporte plutôt comme un réducteur.
- E. Cet atome est très électronégatif.

Question 7 : On considère le silicium ($Z = 14$).

Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La configuration électronique du silicium est $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$.
- B. Dans son état fondamental, les électrons du silicium sont tous appariés.
- C. Le silicium possède le même nombre d'électrons de valence que le titane Ti.
- D. Le silicium appartient à la même famille que le titane Ti.
- E. Le silicium est plus électronégatif que le carbone.

Question 8 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. D'après la règle de Pauli, les électrons doivent occuper, pour un niveau énergétique donné, le maximum d'orbitales de même énergie.
- B. La couche électronique $n = 4$ contient au maximum 32 électrons.
- C. Les orbitales atomiques 3d sont toutes développées sur les bissectrices des axes.
- D. Le triplet de nombres quantiques (3, 2, 1) existe.
- E. Les éléments appartenant à la même période présentent le même nombre quantique principal maximum.

Question 9 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Au sein d'une orbitale p, la probabilité de présence des électrons varie selon l'un des deux lobes.
- B. Le spin est une propriété extrinsèque de l'électron.
- C. La règle de Klechkowski implique de remplir les orbitales atomiques par ordre croissant d'énergie.
- D. La configuration électronique du cuivre ^{29}Cu dans son état fondamental est $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.
- E. Le cuivre possède 28 électrons de cœur.

Question 10 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Les liaisons covalentes impliquent les électrons de valence.
- B. Une liaison de type σ est forcément issue du recouvrement axial entre deux orbitales hybrides.
- C. Une liaison de type π est forcément issue du recouvrement latéral entre deux orbitales p.
- D. Une liaison simple est plus courte et plus énergétique qu'une liaison double.
- E. Une orbitale moléculaire est issue du recouvrement entre des orbitales atomiques de même symétrie et d'énergies voisines.

Question 11 : On considère la molécule de monoxyde de carbone CO.

On précise les niveaux énergétiques des différentes orbitales atomiques de valence :

$$E(2s, \text{C}) = -17 \text{ eV} ; E(2p, \text{C}) = -11 \text{ eV} ;$$

$$E(2s, \text{O}) = -29 \text{ eV} ; E(2p, \text{O}) = -14 \text{ eV} ;$$

L'ordre des orbitales moléculaires est :

$$\sigma_s, \sigma_s^*, \pi_x - \pi_y, \sigma_z, \pi_x^* - \pi_y^*, \sigma_z^*$$

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La différence d'énergie entre les orbitales 2s de C et de O peut s'expliquer par la différence d'électronégativité entre C et O.
- B. Le diagramme d'orbitales moléculaires de CO comporte 14 électrons.
- C. L'orbitale vacante de plus basse énergie est une orbitale liante.
- D. L'indice de liaison de CO est de 3.
- E. L'orbitale σ_z est issue de la combinaison en opposition de phase des deux orbitales $2p_z(\text{C}) + \lambda 2p_z(\text{O})$.

Question 12 : On considère le protoxyde d'azote dont la formule brute est N_2O .

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Au sein du protoxyde d'azote, on décompte 10 électrons de valence.
- B. L'atome d'azote central porte une lacune électronique.
- C. Il est possible d'écrire une structure de Lewis du protoxyde d'azote dans laquelle aucun atome n'est chargé.
- D. Le protoxyde d'azote comporte deux liaisons π .
- E. L'atome d'azote central du protoxyde d'azote est de géométrie linéaire ? WTF

Question 13 : On considère l'isoalloxazine, qui constitue le noyau de base des flavines :



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

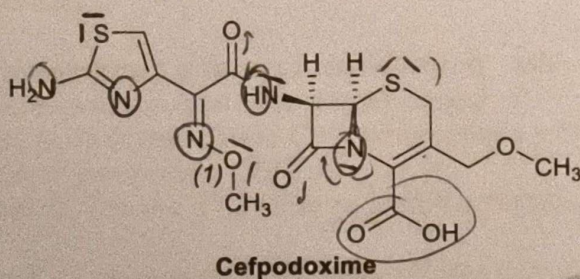
- A. Les atomes d'oxygène sont de géométrie trigonale plane.
- B. L'atome d'azote N(1) est hybridé sp^2 et son doublet non liant est situé dans une orbitale p.
- C. L'isoalloxazine est une molécule plane.
- D. La molécule comporte 22 électrons en interaction latérale avec le système conjugué.
- E. Le doublet non liant de l'atome d'azote N(2) peut être conjugué avec les deux liaisons $C=O$.

Question 14 : On précise qu'au sein de $HClO_2$, l'atome de chlore n'est lié qu'à des atomes d'oxygène.

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Au sein de $HClO_2$, l'atome de chlore ne respecte pas la règle de l'octet. ✗
- B. Au sein de $HClO_2$, l'atome de chlore est de géométrie trigonale plane. ✗
- C. Au sein de $HClO_2$, l'angle entre les liaisons $Cl-O$ est supérieur à $109^\circ 30'$. ✗
- D. Au sein de ClO_2^- , les atomes d'oxygène présentent le même état d'hybridation.
- E. Au sein de ClO_2^- , les liaisons $Cl-O$ présentent la même longueur.

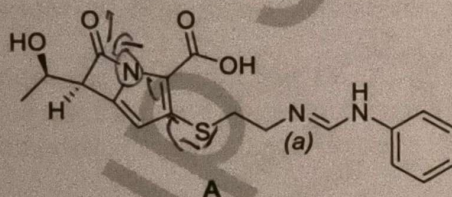
Question 15 : On considère la cefpodoxime, antibiotique de la famille des céphalosporines :



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Les doublets non liants de l'atome de soufre du bicyclic sont délocalisables avec le groupement C=O de COOH. ✗
- B. Le doublet non liant de l'atome d'oxygène O(1) est situé dans une orbitale sp^3 . ✓
- C. Les atomes d'azote sont de géométrie trigonale plane. ✗
- D. Les deux doublets non liants de l'atome de soufre du cycle à 5 atomes sont situés dans des orbitales p. ✗
- E. Les atomes de carbone du cycle à 4 atomes sont situés dans le même plan. ✗

Question 16 : On considère un dérivé de carbapéném, dont la structure est précisée ci-dessous :



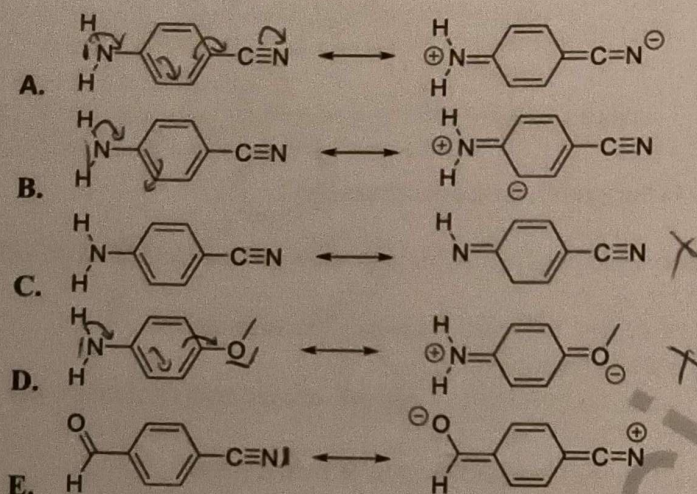
Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Le doublet non liant de l'atome d'azote intracyclique est conjugué avec le groupement C=O de COOH. ✗
- B. Les atomes de carbone du bicyclic sont coplanaires. ✗
- C. Le bicyclic est aromatique. ✗
- D. Il est possible d'écrire une forme mésomère du composé A impliquant simultanément l'atome de soufre et le groupement C=O du bicyclic. ✗
- E. Il est possible de délocaliser le doublet non liant de l'atome d'azote N(a) dans le cycle à 6 atomes. ✗

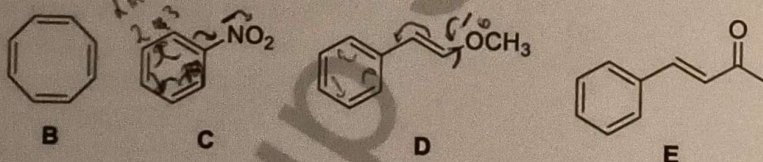
II/EFFETS ELECTRONIQUES ET MESOMERES

Question 17 :

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes correspond(ent) à des formes mésomères ?



Question 18 : On considère la série de composés suivants :



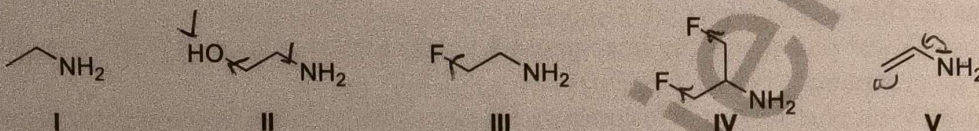
Concernant les composés B, C, D et E, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Tous les composés présentent un cycle aromatique. ✓
- B. Il est possible d'écrire une forme mésomère non chargée du composé C. ?
- C. L'aromaticité du composé D implique 10 électrons. ✗
- D. Il est possible d'écrire une forme mésomère du composé D dans laquelle le cycle porte une charge négative et l'atome d'oxygène une charge positive. ✓
- E. Il est possible d'écrire une forme mésomère du composé E dans laquelle le cycle porte une charge négative et l'atome d'oxygène une charge positive. ✗

Question 19 : Concernant les composés C, D et E, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Le groupement NO_2 présente un effet inductif donneur. ✗
- B. Le groupement NO_2 présente un effet mésomère accepteur. ✓
- C. Au sein du composé **D**, la double liaison $\text{C}=\text{C}$ extracyclique présente un effet mésomère accepteur par rapport au groupement OCH_3 . ✓
- D. Au sein du composé **D**, l'atome d'oxygène polarise les liaisons $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ par effet inductif attracteur. ✓
- E. Au sein du composé **E**, le groupement $\text{C}=\text{O}$ exerce un effet inductif attracteur et mésomère accepteur sur le cycle. ✓

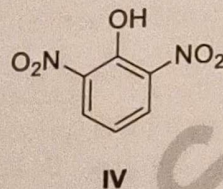
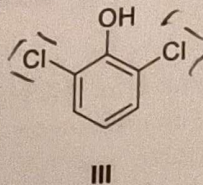
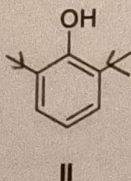
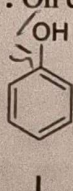
Question 20 : On considère la série de composés suivant :



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. L'amine **I** est plus basique que l'amine **II** en raison de l'effet mésomère donneur de l'atome d'oxygène au sein de l'amine **II**. ✗
- B. L'atome de fluor présente un effet inductif attracteur plus important que l'atome d'oxygène. ✓
- C. L'amine **III** est plus basique que les amines **II** et **IV**. ✗
- D. L'amine **I** est plus basique que l'amine **V** en raison d'un effet mésomère. ✓
- E. Au sein des différents composés, l'atome d'azote présente la même géométrie. ✗

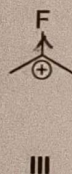
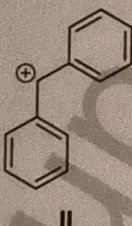
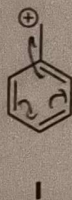
Question 21 : On considère la série de composés suivant :



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Le composé I est moins acide que le méthanol CH_3OH en raison de la plus grande stabilisation de la base conjuguée. ✗
- B. Le composé I est plus acide que le composé II en raison de l'effet inductif attracteur des groupements CH_3 . ✗
- C. Le composé III est moins acide que le composé I en raison de l'effet mésomère donneur des atomes de chlore. ✗
- D. Le composé IV est plus acide que le composé I notamment en raison de l'effet inductif attracteur du groupement NO_2 . ✓
- E. Le composé IV est plus acide que le composé III en raison de l'effet mésomère accepteur du groupement NO_2 . ✓

Question 22 : On considère la série de carbocations suivants, dont on cherche à classer la stabilité :

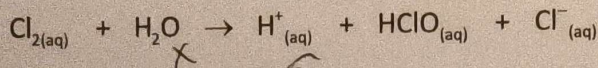


Laquelle des propositions suivantes correspond à l'ordre de stabilité croissant des carbocations ?

- A. III < IV < I < II
- B. IV < II < I < III
- C. III < I < II < IV
- D. I < IV < II < III
- E. II < IV < III < I

III/ THERMODYNAMIQUE

Pour les questions 23 et 24, on considère l'équilibre suivant :



La réaction est réalisée dans 1 L de solution aqueuse initialement à $\text{pH} = 7$, avec les concentrations initiales suivantes :

$[\text{Cl}_2] = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HClO}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 12.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

L'équilibre est atteint pour un taux de conversion de Cl_2 de 80%.

Question 23 :

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. A l'équilibre, la concentration en Cl_2 est égale à $3,2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. $\times$
- B. A l'équilibre, les concentrations en Cl^- et en HClO vérifient :
 $\checkmark [\text{Cl}^-] = 44.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HClO}] = 36.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- C. Le quotient réactionnel à l'état initial vaut $1,2.10^{-3}$. $\times$
- D. La constante d'équilibre de la réaction s'écrit : $\times$

$$K = \frac{[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{H}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HClO}]_{\text{eq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}$$

- E. La constante d'équilibre de la réaction vaut $6,4.10^{-3} (\pm 5\%)$

Question 24 :

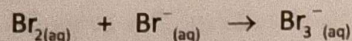
Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. L'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ vaut $12,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. $\checkmark$
- B. A l'état initial, l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G$ vaut $-57,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. $\checkmark$
- C. La réaction est spontanée dans le sens indirect (droite vers gauche) dans les conditions standard.
- D. Une augmentation de la concentration initiale en Cl_2 conduit à une diminution de la constante d'équilibre de la réaction. $\times$
- E. Une augmentation de la concentration initiale en Cl_2 conduit à une diminution de l'enthalpie libre de la réaction. $\times$

$$\begin{aligned} G &= -R \ln(K) RT \\ G &= -R \ln(6,3 \times 10^{-4}) \times 6 \\ &= -5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$23 \times \frac{125}{2} = \frac{115}{2}$$

Question 25 : On considère l'équilibre (1) suivant à 300 K :



Données à 300 K :

$$\Delta_r G^\circ = -7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La réaction n'est pas spontanée dans le sens direct dans les conditions standard, car $\Delta_r S^\circ < 0$.
- B. A l'équilibre, la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction est nulle.
- C. $K = 16$
- D. $\Delta_r H^\circ = -13 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- E. Si on réalise la réaction (1) dans les conditions où le quotient réactionnel vaut 10, alors la réaction est spontanée dans le sens direct (gauche vers droite).

Question 26 :

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Une variable d'état extensive est définie indépendamment en tout point du système. ✗
- B. Pour une fonction d'état, la variation entre deux états A et B est indépendante du chemin suivi pour passer de A à B.
- C. L'énergie interne est une fonction d'état intensive. ✓
- D. Pour une réaction chimique, l'augmentation de l'entropie S constitue le critère d'évolution.
- E. Un système fermé est un système dans lequel il n'y a pas d'échange de matière. ✓