

Exercice 1. Spectroscopie des hydrogénoïdes (2 points)

On veut utiliser un rayonnement UV pour dégrader une matière plastique azotée par rupture des liaisons carbone-azote. L'énergie de liaison est de $279,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

1) Quelle doit être la longueur d'onde (en nm) du rayonnement utilisé pour rompre une liaison C–N ?

$$\lambda = \frac{hc}{E} = 1,024 \cdot 10^7 \text{ m} = 102,4 \text{ nm}$$

2) Pour produire cette radiation on utilise le spectre d'émission de l'hydrogène. Quelle transition de la série de Lyman doit-on sélectionner ?

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Série de Lyman : $n = 1$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{m^2} \right)$$

D'où :

$$m = \frac{1}{\sqrt{1 - 1/(\lambda R_H)}} = 3$$

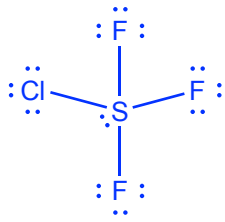
Exercice 2. La molécule SF₃Cl (3 points)

On considère la molécule de SF₃Cl, dont le soufre occupe la position centrale.

1) Ecrire la configuration électronique de valence de chaque atome présent dans la molécule.



2) Ecrire la structure de Lewis de la molécule.



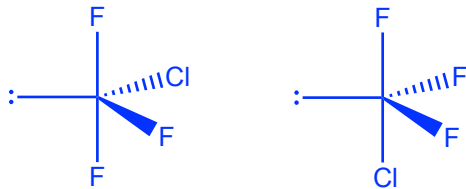
3) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome de soufre en utilisant la nomenclature VSEPR.

AX_4E

4) Indiquer l'état d'hybridation de l'atome de soufre.

sp^3d

5) La molécule de SF_3Cl peut se présenter sous la forme de deux isomères de géométrie différente. Schématiser les figures de répulsion des deux isomères.



Exercice 3. Energie potentielle d'une liaison covalente (6 points)

L'énergie d'interaction entre les deux atomes d'une liaison H-X peut s'exprimer sous la forme d'un potentiel modèle, appelé *potentiel de Morse* :

$$V(R) = -2De^{-\alpha(R-R_0)} + De^{-2\alpha(R-R_0)}$$

où R est la distance entre les atomes, et D , α , et R_0 sont des paramètres constants tous strictement supérieurs à zéro.

1) Donner la valeur limite du potentiel $V(R)$ quand $R \rightarrow +\infty$.

$$V(R) \rightarrow 0 \text{ quand } R \rightarrow +\infty.$$

2) Déterminer l'expression de la dérivée du potentiel $V(R)$ par rapport à R .

$$\frac{dV(R)}{dR} = 2D\alpha e^{-\alpha(R-R_0)} - 2D\alpha e^{-2\alpha(R-R_0)}$$

3) Déterminer la valeur de R pour laquelle le potentiel $V(R)$ est minimum.

Le potentiel $V(R)$ est minimum lorsque $\frac{dV(R)}{dR} = 0$, soit lorsque $R = R_0$.

4) Calculer la valeur du potentiel $V(R)$ pour $R = R_0$. En déduire la signification physique du paramètre D .

$$V(R_0) = -D$$

D est la profondeur du puits de potentiel.

5) Déterminer la valeur de R telle que $V(R) = 0$. En déduire le domaine de variation de R correspondant à un potentiel attractif.

$$V(R) = -2De^{-\alpha(R-R_0)} + De^{-2\alpha(R-R_0)} = 0$$

$$e^{-2\alpha(R-R_0)} = 2e^{-\alpha(R-R_0)}$$

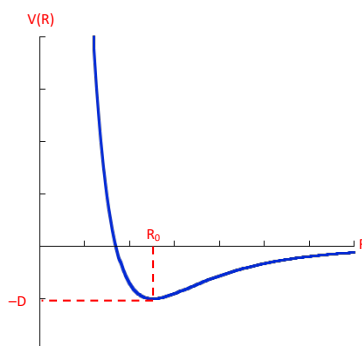
$$\frac{e^{-2\alpha(R-R_0)}}{e^{-\alpha(R-R_0)}} = 2$$

$$e^{-\alpha(R-R_0)} = 2$$

$$-\alpha(R - R_0) = \ln(2)$$

$$R = R_0 - \frac{\ln(2)}{\alpha}$$

6) Représenter qualitativement sur un graphique l'évolution du potentiel $V(R)$ en fonction de R .



7) Le tableau suivant reporte les valeurs de R_0 pour une série de molécules diatomiques. Déduire de ces valeurs le rayon covalent des atomes H, Li, Be et B.

Molécule	H-H	H-Li	H-Be	H-B
R_0 (Å)	0,741	1,595	1,343	1,232

$$R_0(H_2) = 0,741 \text{ \AA} \rightarrow r(H) = 0,3705 \text{ \AA}$$

$$R_0(HLi) = r(H) + r(Li) \rightarrow r(Li) = 1,2245 \text{ \AA}$$

$$r(Be) = R_0(BeH) - r(H) = 0,9725 \text{ \AA}$$

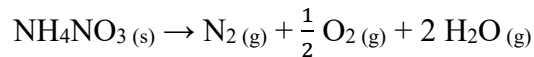
$$r(B) = R_0(BH) - r(H) = 0,8615 \text{ \AA}$$

8) Justifier l'évolution du rayon covalent dans cette série d'atomes.

$r(H) < r(Li)$: le rayon atomique diminue le long d'une colonne de la classification périodique
 $r(Li) > r(Be) > r(B)$: le rayon atomique diminue de gauche à droite le long d'une période

Exercice 4. Décomposition du nitrate d'ammonium (4 points)

Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est une poudre solide compacte et relativement instable. A haute température, il se décompose en libérant de la chaleur et en formant des produits gazeux selon la réaction ci-dessous :

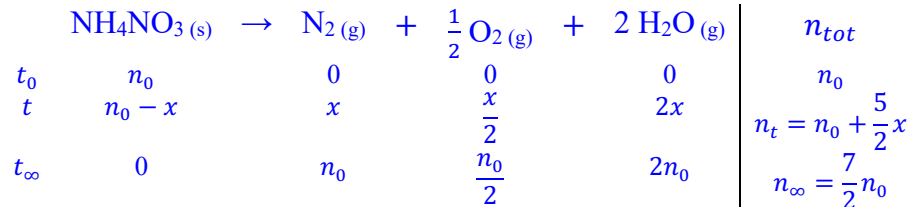


On place 10 g de NH_4NO_3 dans une enceinte fermée dont le volume est 10 L, et on porte la température à $400^\circ C$. Les masses molaires des éléments H, N et O sont respectivement égales à 1,0 g/mol, 14,0 g/mol et 16,0 g/mol.

1) Calculer le nombre total initial n_0 de nitrate d'ammonium.

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{10}{80} = 0,125 \text{ mol}$$

2) Etablir un tableau d'avancement de la réaction en indiquant la quantité de matière à l'instant initial (t_0), à un instant t quelconque, et en fin de réaction (t_∞) en supposant que le réactif a été intégralement consommé.



3) Calculer la pression P_∞ (en atm) en fin de réaction.

$$P_\infty = n_\infty \frac{RT}{V} = \frac{7}{2} n_0 \frac{RT}{V} = 244853 \text{ Pa} = 2,417 \text{ atm}$$

4) Calculer le nombre de moles de NH_4NO_3 consommées lorsque la pression totale à l'intérieur de l'enceinte est égale à 2 atm.

$$\text{A l'instant } t : P = n_t \frac{RT}{V} = \left(n_0 + \frac{5}{2}x \right) \frac{RT}{V}$$

$$\text{D'où : } x = \frac{2}{5} \left(\frac{PV}{RT} - n_0 \right)$$

$$P = 2 \text{ atm, soit } x = 0,095$$

Exercice 5. L'oxyde de nickel (5 points)

L'oxyde de nickel NiO est un cristal ionique qui cristallise dans le système de type chlorure de sodium, dans lequel les ions Ni^{2+} et O^{2-} forment deux réseaux cubiques faces centrées imbriqués

de paramètre de maille $a = 4,177 \text{ \AA}$. Anions et cations sont en contact. Les masses molaires de Ni et O sont respectivement égales à $58,69 \text{ g/mol}$ et 16 g/mol .

1) Déterminer le nombre d'ions présents dans la maille et le nombre de motifs NiO par maille.

Ni : CFC $\rightarrow Z = 4$

O : CFC $\rightarrow Z = 4$

Il y a donc 4 motifs NiO par maille

2) Etablir la relation littérale permettant d'accéder à la masse volumique ρ du cristal NiO. Calculer sa valeur en g.cm^{-3} .

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4m_O + 4m_{Ni}}{V} = \frac{4M_O + 4M_{Ni}}{a^3}$$
$$\rho = 6,810 \text{ g/cm}^3$$

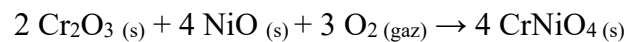
3) Déterminer la relation entre les rayons ioniques et le paramètre de la maille. Sachant que le rayon de l'oxygène est égal à $1,4 \text{ \AA}$, calculer le rayon ionique du nickel.

Les ions sont tangents le long des arêtes de la maille : $2R_{Ni} + 2R_O = 4,177$
Soit $R_{Ni} = 0,688 \text{ \AA}$.

4) Calculer la compacité du cristal NiO.

$$\rho = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi R_{Ni}^3 + \frac{4}{3}\pi R_O^3\right) \times 4}{a^3} = \frac{16}{3}\pi \frac{(R_{Ni}^3 + R_O^3)}{a^3} = 0,706$$

5) L'oxyde de nickel réagit avec l'oxyde de chrome trivalent en présence d'oxygène gazeux pour donner le chromate de nickel selon la réaction ci-dessous :



Sachant que le degré d'oxydation du nickel ne varie pas au cours de la réaction, déterminer le degré d'oxydation du chrome dans le chromate de nickel CrNiO_4 .

Cr : DO = +VI

Ni : DO = +II

O : DO = -II

GRANDEURS PHYSIQUES (Unités du Système International ou dérivées)

Grandeur	Symbol	Valeur	Unité
vitesse de la lumière	c	$2,9979.10^8$	$m.s^{-1}$
permittivité du vide	ϵ_0	$8,8542.10^{-12}$	$F.m^{-1} (= m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2)$
constante de Planck	h	$6,6261.10^{-34}$	J.s
charge élémentaire	e	$1,6022.10^{-19}$	C (= s.A)
masse de l'électron	m_e	$9,1094.10^{-31}$	kg
masse du proton	m_p	$1,6726.10^{-27}$	kg
rayon de Bohr	a_0	$0,5292.10^{-10}$	m
constante de Rydberg	R_H	$1,0974.10^7$	m^{-1}
constante d'Avogadro	N_A	$6,0221.10^{23}$	mol^{-1}
constante de Faraday	F	96485	$C.mol^{-1}$
constante des gaz parfaits	R	8,3145	$J.mol^{-1}.K^{-1}$

UNITÉS DU SYSTÈME INTERNATIONAL

Grandeur	[Symbol]	Unité	Nom
longueur	[L]	m	mètre
masse	[M]	kg	kilogramme
temps	[T]	s	seconde
température	[Θ]	K	Kelvin
intensité électrique	[I]	A	Ampère
quantité de matière	[N]	mol	mole
intensité lumineuse	[J]	candela	cd

PRINCIPALES UNITÉS DÉRIVÉES

Grandeur	Unité	Nom	Correspondance
force	N	Newton	$1 N = 1 kg.m.s^{-2}$
énergie	J	Joule	$1 J = 1 N.m$
	cal	calorie	$1 cal = 4,184 J$
	eV	electron-Volt	$1 eV = 1,6022.10^{-19} J$
pression	Pa	Pascal	$1 Pa = 1 N.m^{-2}$
	atm	atmosphère	$1 atm = 1,013.10^5 Pa$
	bar	bar	$1 bar = 10^5 Pa$
	mmHg	mm de mercure	$760 mmHg = 1 atm$
charge électrique	C	Coulomb	$1 C = 1 A.s$
	F	Faraday	$1 F = 96485 C.mol^{-1}$
potentiel électrique	V	Volt	$1 V = 1 N.m.C^{-1}$
capacité électrique	F	Farad	$1 F = 1 C.V^{-1}$
moment dipolaire	D	Debye	$1 D = 3,335.10^{-30} C.m$
volume	l	litre	$1 L = 10^{-3} m^3$
température	°C	degré Celsius	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$