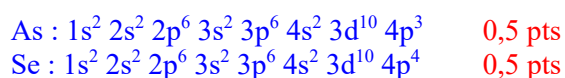


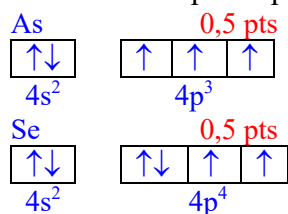
Exercice 1. Structure électronique des atomes et des molécules (3 points)

1) On considère les éléments As ($Z = 33$) et Se ($Z = 34$). Pour chacun de ces éléments,

a) Ecrire la configuration électronique.

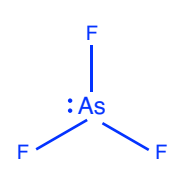
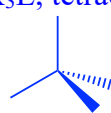
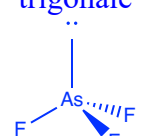
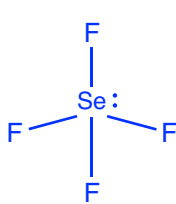
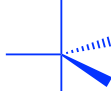
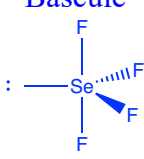


b) Représenter l'occupation des orbitales atomiques de valence en utilisant le formalisme des cases quantiques.



2) On considère les composés fluorés AsF_3 et SeF_4 . Pour chacune de ces molécules,

- Schématiser la structure de Lewis.
- Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome central en utilisant la nomenclature VSEPR et schématiser la figure de répulsion.
- Donner la géométrie de la molécule.
- Donner l'état d'hybridation de l'atome central.

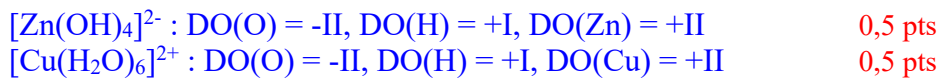
	a)	b)	c)	d)
AsF_3 0,5 pts		AX ₃ E, tétraèdre 	Pyramide trigonale 	sp^3
SeF_4 0,5 pts		AX ₄ E, bipyramide trigonale 	Bascule 	sp^3d

Exercice 2. Le zinc, le cuivre et leurs complexes (3 points)

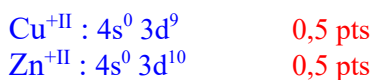
1) Ecrire la configuration électronique du cuivre ($Z = 29$) et du zinc ($Z = 30$).



2) Déterminer le degré d'oxydation du métal dans les complexes $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.



3) Ecrire la configuration électronique des ions Zn et Cu dans leurs états d'oxydation déterminés à la question précédente.

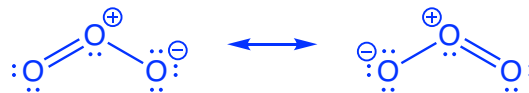


Exercice 3. Solubilité de l'ozone dans l'eau (2 points)

L'ozone (O_3) et le dioxygène (O_2) sont deux corps simples de l'oxygène. À 0°C et sous 1 bar, ces deux espèces chimiques sont gazeuses. Leurs solubilités dans l'eau à 0°C valent respectivement $0,47 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le dioxygène et $22,9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'ozone.

1) Etablir la structure de Lewis de l'ozone.

On peut établir deux structures mésomères pour l'ozone : 1 pt



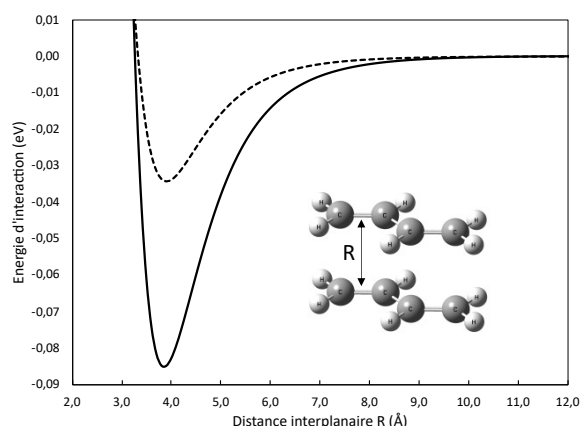
2) Interpréter la différence de solubilité dans l'eau des deux composés.

Les formules mésomères établies à la question 1 montrent que les deux atomes d'oxygène aux extrémités de la molécule d'ozone portent une même charge partielle, égale à $-1/2$, l'atome du milieu portant une charge $+1$. La séparation de charges montre que les deux liaisons oxygène-oxygène sont polarisées. La somme des dipôles de liaison conduit à un moment dipolaire total non nul : la molécule d'ozone est polaire.

La molécule de dioxygène est apolaire et peut établir avec l'eau, polaire, des interactions de Debye et London, ainsi que des liaisons hydrogène. La molécule d'ozone est polaire et peut donc établir avec l'eau, en plus des interactions précédentes, des interactions de Keesom. Les forces intermoléculaires entre ozone et eau sont donc plus importantes que celles entre dioxygène et eau, justifiant une solubilité plus importante de l'ozone dans l'eau. 1 pt

Exercice 4. Interactions intermoléculaires (5 points)

Le graphe ci-dessous représente la variation de l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules de butadiène C_4H_8 (trait pointillé) et entre deux molécules d'octatétraène C_8H_{16} (trait plein) en fonction de la distance R entre plans moléculaires.



Cette énergie potentielle s'exprime comme la somme de l'énergie de Van der Waals (terme en R^{-6}) et d'un terme répulsif (terme en R^{-n}) :

$$V(R) = C_{Rep} \frac{1}{R^n} - C_{vdW} \frac{1}{R^6}$$

1) Quelle est l'origine des interactions de Van der Waals entre les molécules considérées dans cet exercice ?

Les molécules de butadiène et d'octatétraène sont toutes deux apolaires. Les interactions de Van der Waals sont dues uniquement aux interactions de London (dipôle instantané / dipôle induit). 0,5 pts

2) L'énergie d'interaction de Van der Waals entre deux molécules identiques s'exprime fonction de leur énergie d'ionisation EI et de leur volume de polarisabilité $\alpha' = \alpha/(4\pi\epsilon_0)$:

$$E_{vdW} = -C_{vdW} \frac{1}{R^6} = -\frac{3}{4} EI \alpha'^2 \frac{1}{R^6}$$

En utilisant les données du tableau ci-dessous, déterminer la valeur de la constante C_{vdW} (en $J.m^6$ puis en $eV.\text{Å}^6$) pour les molécules de butadiène et d'octatétraène.

	butadiène	octatétraène
$\alpha' = \alpha/(4\pi\epsilon_0) (10^{-30} m^3)$	5,729	15,24
EI (kJ/mol)	900,50	812,03

butadiène : $C_{vdW} = \frac{3}{4} \times \frac{900,50 \times 1000 \times (5,729 \cdot 10^{-30})^2}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,68 \cdot 10^{-77} Jm^6 = 229,85 eV \text{Å}^6$ 0,5 pts

octatétraène : $C_{vdW} = \frac{3}{4} \times \frac{812,03 \times 1000 \times (15,24 \cdot 10^{-30})^2}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,35 \cdot 10^{-76} Jm^6 = 1466,71 eV \text{Å}^6$ 0,5 pts

3) Interpréter la différence des valeurs de C_{vdW} pour les deux types molécules.

Les interactions de London entre deux molécules d'octatétraène sont beaucoup plus importantes qu'entre deux molécules de butadiène. Ce n'est pas surprenant car le nuage électronique de l'octatétraène est plus étendu et donc plus polarisable, comme le montrent les valeurs du volume de polarisabilité α' . 0,5 pts

4) Exprimer la dérivée première de l'énergie potentielle V en fonction R . En déduire l'expression de la constante C_{Rep} en fonction de C_{VdW} , de l'exposant n du terme répulsif, et de la distance intermoléculaire R_{eq} correspondant au minimum de l'énergie potentielle d'interaction.

$$\frac{dV(R)}{dR} = -nC_{Rep} \frac{1}{R^{n+1}} + 6C_{VdW} \frac{1}{R^7} \quad 0,25 \text{ pts}$$

$$\frac{dV(R)}{dR} = 0 \text{ pour } R = R_{eq}, \text{ soit :}$$

$$-nC_{Rep} \frac{1}{R_{eq}^{n+1}} + 6C_{VdW} \frac{1}{R_{eq}^7} = 0$$

$$C_{Rep} = \frac{6}{n} C_{VdW} R_{eq}^{n-6} \quad 0,25 \text{ pts}$$

5) A partir de l'expression du minimum d'énergie potentielle, V_{min} , déterminer une expression alternative de la constante C_{Rep} en fonction de C_{VdW} et de R_{eq} .

$$V_{min} = C_{Rep} \frac{1}{R_{eq}^n} - C_{VdW} \frac{1}{R_{eq}^6}$$

d'où :

$$C_{Rep} = R_{eq}^{n-6} (V_{min} R_{eq}^6 + C_{VdW}) \quad 0,5 \text{ pts}$$

6) En identifiant les deux expressions de C_{Rep} établies aux questions 4 et 5, exprimer n en fonction de C_{VdW} , V_{min} et R_{eq} .

$$\frac{6}{n} C_{VdW} R_{eq}^{n-6} = R_{eq}^{n-6} (V_{min} R_{eq}^6 + C_{VdW})$$

d'où :

$$\frac{6}{n} C_{VdW} = (V_{min} R_{eq}^6 + C_{VdW})$$

$$n = \frac{6C_{VdW}}{V_{min} R_{eq}^6 + C_{VdW}} \quad 0,5 \text{ pts}$$

7) A partir des données du tableau ci-dessous, calculer la valeur de n pour les deux molécules.

	butadiène	octatétraène
R_{eq} (Å)	3,9	3,9
V_{min} (eV)	-0,0343	-0,0849

$$\text{butadiène : } n = \frac{6 \times 229,85}{-0,0343 \times 3,9^6 + 229,85} = 12,6 \quad 0,5 \text{ pts}$$

$$\text{octatétraène : } n = \frac{6 \times 1466,71}{-0,0849 \times 3,9^6 + 1466,71} = 7,5 \quad 0,5 \text{ pts}$$

8) Quelle serait la valeur de l'exposant n du terme répulsif dans un potentiel standard de type Lennard-Jones ?

Dans un potentiel standard de type Lennard-Jones, l'exposant n du terme répulsif est fixé à 12.
0,5 pts

Exercice 5. Décomposition du pentachlorure de chlore (3,5 points)

A la température $T = 200^\circ\text{C}$, le pentachlorure de phosphore PCl_5 , solide à température ambiante, se vaporise et subit une décomposition en trichlorure de phosphore PCl_3 et dichlore Cl_2 , selon la réaction suivante :



On place 0,2 mole de PCl_5 dans un cylindre fermé par un piston mobile, préalablement vidé d'air. Le piston est libre et la pression atmosphérique vaut ce jour-là 0,92 bar. On maintient à $T = 200^\circ\text{C}$ le contenu du cylindre, qui occupe alors un volume de 12,8 litres. On considère que tous les composés se comportent comme des gaz parfaits.

1) Ecrire le tableau d'avancement de la réaction.

	$\text{PCl}_{5(\text{g})}$	\rightarrow	$\text{PCl}_{3(\text{g})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	n_{TOT}	
$t = 0$	0,2		0	0	0,2	
t	$0,2 - x$		x	x	$0,2+x$	0,5 pts

2) Calculer le volume total avant réaction.

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,2 \times 8,314 \times (200 + 273,16)}{0,92 \cdot 10^5} = 0,0085 \text{ m}^3 = 8,5 \text{ L} \quad 0,5 \text{ pts}$$

3) Calculer le nombre de moles et les fractions molaires de chaque constituant du mélange en fin de réaction.

En fin de réaction,

$$n = 0,2 + x = \frac{PV}{RT} = \frac{0,92 \cdot 10^5 \times 12,8 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times (200 + 273,16)} = 0,3 \quad 0,5 \text{ pts}$$

Soit $x = 0,1$. On en déduit les fractions molaires :

$$x_{\text{PCl}_5} = \frac{0,2-0,1}{0,3} = \frac{1}{3}, \quad x_{\text{PCl}_3} = \frac{0,1}{0,3} = \frac{1}{3}, \quad x_{\text{Cl}_2} = \frac{0,1}{0,3} = \frac{1}{3} \quad 0,5 \text{ pts}$$

4) En déduire la masse molaire du mélange.

$$M_{\text{mélange}} = \frac{1}{3} (M_{\text{PCl}_5} + M_{\text{PCl}_3} + M_{\text{Cl}_2}) = \frac{1}{3} (208,22 + 137,32 + 70,9) = 138,81 \text{ g/mol} \quad 0,5 \text{ pts}$$

5) Exprimer la masse volumique ρ du mélange en fonction de sa masse molaire, et calculer sa valeur.

$$\rho_{\text{mélange}} = \frac{nM_{\text{mélange}}}{V} = \frac{PM_{\text{mélange}}}{RT} = 3,25 \text{ g/L} \quad 0,5 \text{ pts}$$

6) Sachant que l'air est composé d'environ 80% de diazote et 20% de dioxygène, en déduire la densité du mélange.

$$d_{\text{mélange}} = \frac{\rho_{\text{mélange}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{mélange}}}{M_{\text{air}}} = \frac{138,81}{0,2 \times 32 + 0,8 \times 28} = 4,82 \quad 0,5 \text{ pts}$$

Données : $M_P = 30,97 \text{ g/mol}$; $M_{Cl} = 35,45 \text{ g/mol}$; $M_O = 16 \text{ g/mol}$; $M_N = 14 \text{ g/mol}$

Exercice 6. L'oxyde de calcium (3,5 points)

L'oxyde de calcium CaO est un cristal ionique qui cristallise dans le système de type chlorure de sodium, dans lequel les ions Ca^{2+} et O^{2-} forment deux réseaux cubiques faces centrées imbriqués de paramètre de maille $a = 481 \text{ pm}$. Anions et cations sont en contact.

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

$$Z_{Ca} = Z_O = 4 \quad 0,5 \text{ pts}$$

2) Etablir la relation littérale permettant d'accéder à la masse volumique ρ du cristal CaO. Calculer sa valeur.

$$\rho = \left(\frac{Z_O M_O}{N_A} + \frac{Z_{Ca} M_{Ca}}{N_A} \right) \frac{1}{a^3} = 3,34 \text{ g/cm}^3 \quad 1 \text{ pt}$$

3) Déterminer la relation entre les rayons ioniques et le paramètre de la maille. Sachant que le rayon du cation $R^+ = 99 \text{ pm}$, calculer le rayon de l'anion R^- .

Les ions sont tangents le long d'une arête : $2R^+ + 2R^- = a$ d'où :

$$R^- = \frac{1}{2}(a - 2R^+) = \frac{1}{2}(481 - 2 \times 99) = 141,5 \text{ pm} \quad 1 \text{ pt}$$

4) Définir puis calculer la compacité du cristal.

Compacité : volume occupé par les ions dans la maille par rapport au volume total de la maille.

$$C = \left[Z_{Ca} \frac{4}{3} \pi (R^+)^3 + Z_O \frac{4}{3} \pi (R^-)^3 \right] \frac{1}{a^3} = 0,574 \quad 1 \text{ pt}$$

Données : $M_O = 16 \text{ g/mol}$; $M_{Ca} = 40 \text{ g/mol}$

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 de Boltzmann	k	$1,3806.10^{-23}$	$m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
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	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$