

Exercice 1. Composés du chlore (4 points)

On considère les composés chlorés suivants : AlCl_3 , ICl_3 , PCl_5 et ICl_5 . Pour chacune de ces molécules,

- 1) Schématiser la structure de Lewis.
- 2) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome central en utilisant la nomenclature VSEPR et schématiser la figure de répulsion.
- 3) Donner la géométrie de la molécule et la valeur attendue des angles de liaison.
- 4) Donner l'état d'hybridation de l'atome central.

Exercice 2. Moment dipolaire (4 points)

En considérant que la polarisation des liaisons C-H est négligeable, le moment dipolaire de la molécule CH_3F est égal au dipôle de la liaison C-F, soit $\mu_{\text{CF}} = 1,616 \text{ D}$. De même, le moment dipolaire de la molécule CH_3I est égal au dipôle de la liaison C-I, soit $\mu_{\text{CI}} = 1,350 \text{ D}$.

- 1) Reporter sur un schéma à l'échelle les vecteurs $\vec{\mu}_{\text{CF}}$, $\vec{\mu}_{\text{CI}}$ et le dipôle résultant de la molécule CH_2FI ($\vec{\mu}_{\text{TOT}}$).
- 2) Exprimer μ_{TOT} en fonction de μ_{CF} , μ_{CI} et de l'angle de liaison $\alpha = \widehat{\text{FCI}}$.
- 3) Calculer sa valeur en supposant que la structure géométrique de la molécule est un tétraèdre régulier.
- 4) En réalité, l'angle α est égal à $116,3^\circ$. Calculer la valeur correspondante du moment dipolaire.

Exercice 3. Orbitales hybrides (5 points)

On considère la molécule de formule semi-développée NHCHCN .

- 1) Schématiser la structure de Lewis de cette molécule.
- 2) Donner l'état d'hybridation des atomes des deux atomes de carbone et des deux atomes d'azote dans cette molécule.

- 3) Proposer un schéma de la formation des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques, en indiquant les orbitales hybridées et les orbitales non hybridées de chaque atome.
- 4) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les orbitales participant à la formation des liaisons de type σ et π .

Exercice 4. Interactions intermoléculaires (7 points)

On donne ci-dessous les expressions des énergies potentielles d'interaction de Keesom, Debye et London entre deux molécules A et B :

$$E_K = -C_K \frac{1}{R^6} = -\left(\frac{\mu_A \mu_B}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{3kT} \frac{1}{R^6}$$

$$E_D = -C_D \frac{1}{R^6} = -\frac{\mu_A^2 \alpha_B + \mu_B^2 \alpha_A}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6}$$

$$E_L = -C_L \frac{1}{R^6} = -\frac{3}{2} \left(\frac{EI_A \times EI_B}{EI_A + EI_B}\right) \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6}$$

L'énergie potentielle de Van der Waals est la somme des énergies de Keesom, Debye et London :

$$E_{VdW} = -C_{VdW} \frac{1}{R^6} = -(C_K + C_D + C_L) \frac{1}{R^6}$$

- 1) Donner la signification physique des termes μ , α et EI dans les expressions ci-dessus.
- 2) Exprimer les constantes C_K , C_D et C_L lorsque les deux molécules sont identiques ($A = B$) et en introduisant $\alpha' = \alpha/(4\pi\epsilon_0)$ dans les expressions de C_D et C_L .
- 3) On considère l'interaction entre deux molécules de formaldéhyde (H_2CO) à $T = 300$ K. En utilisant les données du tableau ci-dessous, déterminer la valeur des constantes C_K , C_D et C_L en $J.m^6$ et en $eV.\text{\AA}^6$.

μ (D)	2,887
$\alpha' = \alpha/(4\pi\epsilon_0)$ (\AA^3)	1,501
EI (eV)	10,189

- 4) En déduire la valeur de la constante C_{VdW} en $eV.\text{\AA}^6$.
- 5) L'énergie potentielle d'interaction entre les deux molécules s'exprime comme la somme de l'énergie de Van der Waals et d'un terme répulsif à courte portée :

$$E_{TOT} = C_R \frac{1}{R^{12}} - C_{VdW} \frac{1}{R^6}$$

Exprimer la dérivée de E_{TOT} et déterminer la distance intermoléculaire R_{eq} correspondant au minimum d'énergie en fonction de C_R et C_{VdW} .

6) En déduire la valeur et les unités de la constante C_R pour $R_{eq} = 3 \text{ \AA}$.

7) L'énergie totale d'interaction E_{TOT} entre deux molécules peut s'exprimer sous la forme d'un potentiel de Lennard-Jones :

$$E_{TOT} = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{R^{12}} - \frac{\sigma^6}{R^6} \right)$$

En identifiant les deux expressions de E_{TOT} , exprimer les paramètres σ et ε en fonction de C_R et C_{VdW} .

8) En déduire la valeur des paramètres σ et ε .

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	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$