

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.

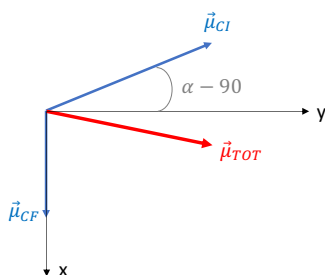
1 point par composé, 0,25 pts par item

	AlCl_3	ICl_3	PCl_5	ICl_5
1)				
2)	AX3, triangle	AX3E2, bipyramide trigonale	AX5, bipyramide trigonale	AX5E, octaèdre
3)	Triangle (120°)	Structure en T	bipyramide trigonale (120° , 90°)	pyramide à base carrée (90°)
4)	sp^2	sp^3d	sp^3d	sp^3d^2

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 ($\vec{\mu}_{\text{TOT}}$). 1 pt



2) Exprimer μ_{TOT} en fonction de μ_{CF} , μ_{CI} et de l'angle de liaison $\alpha = \widehat{FCI}$. 2 pt

$$\vec{\mu}_{CI} = \begin{cases} \mu_{CI} \\ 0 \end{cases}$$

$$\vec{\mu}_{CF} = \begin{cases} -\mu_{CF} \sin(\alpha - 90) \\ \mu_{CF} \cos(\alpha - 90) \end{cases}$$

$$\vec{\mu}_{TOT} = \begin{cases} \mu_{CI} - \mu_{CF} \sin(\alpha - 90) \\ \mu_{CF} \cos(\alpha - 90) \end{cases}$$

$$\mu_{TOT} = \sqrt{(\mu_{CI} - \mu_{CF} \sin(\alpha - 90))^2 + (\mu_{CF} \cos(\alpha - 90))^2}$$

3) Calculer sa valeur en supposant que la structure géométrique de la molécule est un tétraèdre régulier. 0,5 pt

$$\mu_{TOT} = 1,726 \text{ D}$$

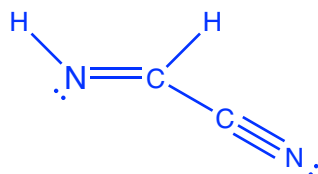
4) En réalité, l'angle α est égal à $116,3^\circ$. Calculer la valeur correspondante du moment dipolaire. 0,5 pt

$$\mu_{TOT} = 1,581 \text{ D}$$

Exercice 3. Orbitales hybrides (5 points)

On considère la molécule de formule semi-développée NHCHCN.

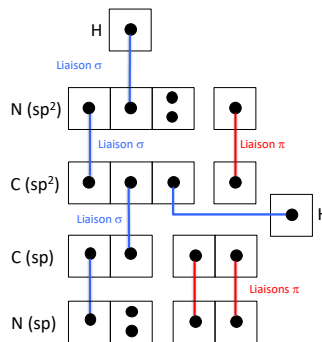
1) Schématiser la structure de Lewis de cette molécule. 1 pt



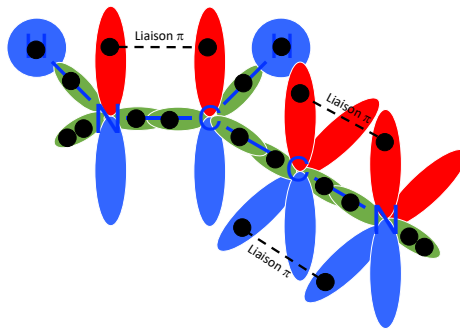
2) Donner l'état d'hybridation des atomes des deux atomes de carbone et des deux atomes d'azote dans cette molécule. 1 pt

$$N = sp^2, C = sp^2, C = sp, N = sp$$

3) Proposer un schéma de la formation des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques, faisant intervenir les orbitales hybridées et les orbitales non hybridées de chaque atome. 1,5 pt



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 . 1,5 pt



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. 0,5 pt

μ : moment dipolaire

α : polarisabilité

EI : énergie d'ionisation

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 . **0,5 pt**

$$C_K = \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{3kT}$$

$$C_D = \frac{2\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} = \frac{2\mu^2\alpha'}{4\pi\epsilon_0}$$

$$C_L = \frac{3}{4}EI \frac{\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} = \frac{3}{4}EI\alpha'^2$$

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 $eV.\text{\AA}^6$. **1,5 pt**

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

$$C_K = 5,59 \cdot 10^{-77} J.m^6 = 348,72 eV.\text{\AA}^6$$

$$C_D = 2,50 \cdot 10^{-78} J.m^6 = 15,51 eV.\text{\AA}^6$$

$$C_L = 2,76 \cdot 10^{-78} J.m^6 = 17,22 eV.\text{\AA}^6$$

4) En déduire la valeur de la constante C_{vdw} en $eV.\text{\AA}^6$. **0,5 pt**

$$C_{vdw} = 381,55 eV.\text{\AA}^6$$

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} . **1 pt**

$$\frac{dE_{TOT}}{dR} = -12C_R \frac{1}{R^{13}} + 6C_{vdw} \frac{1}{R^7}$$

$$R = R_{eq} \text{ pour } -12C_R \frac{1}{R^{13}} + 6C_{vdw} \frac{1}{R^7} = 0$$

$$R_{eq} = \left(\frac{2C_R}{C_{vdW}} \right)^{1/6}$$

6) En déduire la valeur et les unités de la constante C_R pour $R_{eq} = 3 \text{ \AA}$.
1 pt (0,5 pt valeur et 0,5 pt unités)

$$C_R = \frac{C_{vdW} R_{eq}^6}{2} = 139076,24 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{12}$$

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} . **1 pt**

$$C_R = 4\varepsilon\sigma^{12}$$

$$C_{vdW} = 4\varepsilon\sigma^6$$

Soit :

$$\sigma = \left(\frac{C_R}{C_{vdW}} \right)^{1/6}$$

$$\varepsilon = \frac{C_{vdW}^2}{4C_R}$$

8) En déduire la valeur des paramètres σ et ε . **1 pt**

D'après les expressions obtenues à la question 7,

$$\sigma = 2,67 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon = 0,262 \text{ eV}$$

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	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$