

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,
- Ecrire la configuration électronique.
 - 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,
- a) Schématiser la structure de Lewis.
 - b) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome central en utilisant la nomenclature VSEPR et schématiser la figure de répulsion.
 - c) Donner la géométrie de la molécule.
 - d) Donner l'état d'hybridation de l'atome central.

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 complète des ions Zn et Cu dans leurs états d'oxydation déterminés à la question précédente.

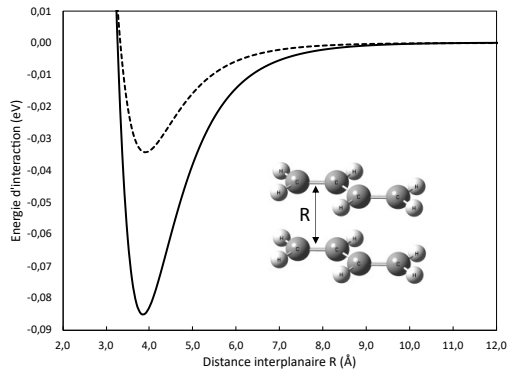
Exercice 3. Solubilité de l'ozone dans l'eau (2 points)

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

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_{10} (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 ?

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 $eV.Å^6$) 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 |

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

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.

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} .

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} .

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 |

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

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.
- 2) Calculer le volume total avant réaction.
- 3) Calculer le nombre de moles et les fractions molaires de chaque constituant du mélange en fin de réaction.
- 4) En déduire la masse molaire du mélange.
- 5) Exprimer la masse volumique ρ du mélange en fonction de sa masse molaire, et calculer sa valeur.
- 6) Sachant que l'air est composé d'environ 80% de diazote et 20% de dioxygène, en déduire la densité du mélange.

Données : $M_{\text{P}} = 30,97 \text{ g/mol}$; $M_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g/mol}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$; $M_{\text{N}} = 14 \text{ g/mol}$

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.
- 2) Etablir la relation littérale permettant d'accéder à la masse volumique ρ du cristal CaO . Calculer sa valeur.
- 3) Déterminer la relation entre les rayons ioniques et le paramètre de la maille. Sachant que le rayon du cation $\text{R}^+ = 99 \text{ pm}$, calculer le rayon de l'anion R^- .
- 4) Définir puis calculer la compacité du cristal.

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

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 | $T [°C] = (T[K] - 273.15)$ |