

### Exercice 1. Composés du fluor (4 points)

On considère les composés fluorés suivants :  $\text{OF}_2$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{XeF}_4$  et  $\text{SF}_6$  (numéro atomique du Xénon :  $Z = 54$ ). Pour chacune de ces molécules : [1 pt par molécule]

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

	$\text{OF}_2$	$\text{ClF}_3$	$\text{XeF}_4$	$\text{SF}_6$
1)				
2)	$\text{AX}_2\text{E}_2$	$\text{AX}_3\text{E}_2$	$\text{AX}_4\text{E}_2$	$\text{AX}_6$
3)				
4)	Geom. Coudée $\alpha = 109,5^\circ$	Geom. En T $\alpha = 90^\circ$	Geom. Plan carrée $\alpha = 90^\circ$	Octaédrique $\alpha = 90^\circ$
5)	$\text{sp}^3$	$\text{sp}^3\text{d}$	$\text{sp}^3\text{d}^2$	$\text{sp}^3\text{d}^2$

### Exercice 2. Acide cyanhydrique (5 points)

On considère la molécule d'acide cyanhydrique H-CN.

- 1) Etablir la structure de Lewis de la molécule. [0,5 pt]



- 2) Donner la structure de l'environnement électronique des atomes de carbone et d'azote dans la nomenclature VSEPR. En déduire la géométrie de la molécule. [1 pt]

C : AX<sub>2</sub>

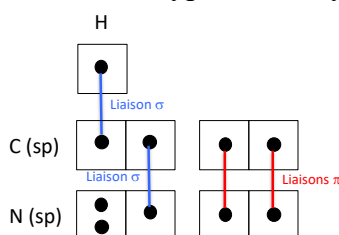
N : AXE

La molécule est linéaire

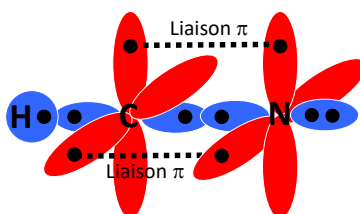
- 3) Donner l'état d'hybridation des atomes de carbone et d'azote.

Les deux atomes sont hybridés sp. [0,5 pt]

- 4) Proposer un schéma des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques. Distinguer sur le schéma les liaisons de type  $\sigma$  et de type  $\pi$ . [1,5 pt]



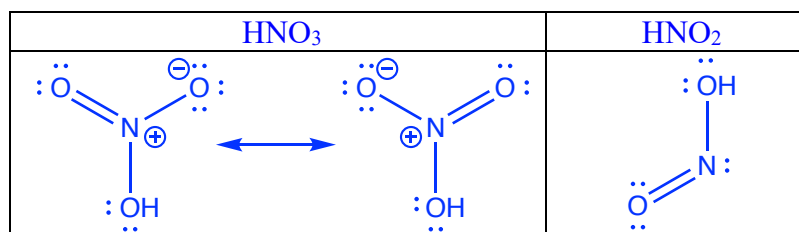
- 5) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. [1,5 pt]



### Exercice 3. Acides nitreux et nitrique (4 points)

On considère l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et l'acide nitreux HNO<sub>2</sub>. Dans les deux molécules, l'atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène.

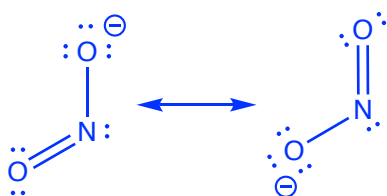
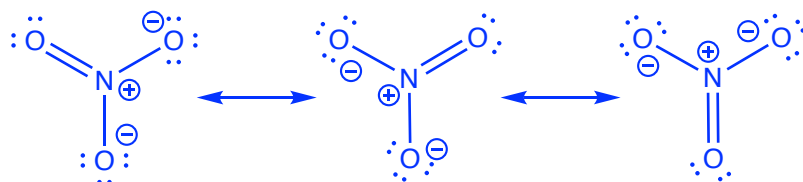
- 1) Schématiser les structures de Lewis des deux acides en faisant apparaître si besoin les doublets non liants, les charges formelles et les différentes formes mésomères. [1 pt]



- 2) Quel est l'état d'hybridation de l'atome N dans les deux acides ?

N est hybridé  $sp^2$  dans les deux acides. [1 pt]

3) On considère la réaction-base : Acide  $\rightarrow$  Base +  $H^+$ . Schématiser les structures de Lewis des bases associées aux acides nitrique et nitreux. [1 pt]



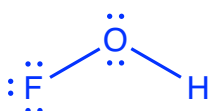
4) Les longueurs des liaisons N—O sont légèrement plus longues dans l'anion  $NO_3^-$  que dans l'anion  $NO_2^-$ . Proposer une explication. [1 pt]

La structure de Lewis de l'ion  $NO_3^-$  fait intervenir 3 formes limites équiprobables. Une liaison N-O donnée est double dans une forme limite, et simple dans deux formes limites. Elle a donc un caractère  $2/3$  simple et  $1/3$  double. La structure de Lewis de l'ion  $NO_2^-$  fait intervenir 2 formes limites équiprobables. Une liaison N-O donnée est double dans une forme limite et simple dans l'autre. Elle a donc un caractère  $1/2$  simple et  $1/2$  double. Sachant qu'une liaison simple est plus longue qu'une liaison double, les liaisons N-O dans l'anion  $NO_3^-$  sont donc légèrement plus longues que dans l'anion  $NO_2^-$ .

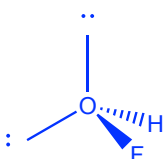
#### Exercice 4 : Acide hypofluoreux (4 points)

On considère la molécule d'acide hypofluoreux HOF, dans laquelle l'oxygène est l'atome central.

1) Schématiser la structure de Lewis de cet acide. [0,5 pt]



2) Schématiser sa figure de répulsion et donner la valeur de l'angle de liaison théorique. [0,5 pt]

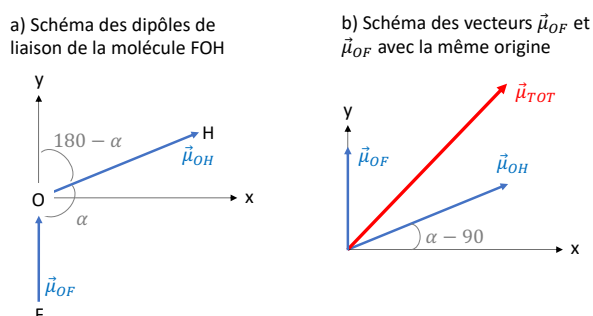


L'angle de liaison théorique vaut  $109,5^\circ$ .

- 3) La valeur mesurée de l'angle de liaison ( $\alpha$ ) est égale à  $103,9^\circ$ . Expliquer la différence avec l'angle de liaison théorique. [0,5 pt]

La valeur inférieure de l'angle de liaison théorique est due à la présence des deux doublets non liants de l'oxygène, qui exercent une répulsion sur les deux liaisons et provoquent une légère fermeture de l'angle.

- 4) Le moment dipolaire de la liaison O-H ( $\mu_{OH}$ ) est égal à 1,41 D, et celui de la liaison O-F ( $\mu_{OF}$ ) est égal à 0,88 D. Reporter sur un schéma à l'échelle les vecteurs  $\vec{\mu}_{OH}$  et  $\vec{\mu}_{OF}$ , ainsi que le dipôle total de la molécule HOF ( $\vec{\mu}_{TOT}$ ). [1 pt]



- 5) Exprimer  $\mu_{TOT}$  en fonction de  $\mu_{OH}$ , de  $\mu_{OF}$  et de l'angle de liaison  $\alpha$ . [1 pt]

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

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

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

- 6) Calculer sa valeur. [0,5 pt]

$$\mu_{TOT} = 1,83 \text{ D}$$

### Exercice 5. Barrière de rotation dans l'éthane et l'éthylène (3 points)

- 1) L'énergie nécessaire pour tourner autour de la liaison carbone-carbone dans la molécule d'éthane ( $C_2H_6$ ) est de 12 kJ/mol. Celle requise pour tourner autour de la liaison carbone-carbone dans la molécule d'éthylène ( $C_2H_4$ ) est de 270 kJ/mol. Expliquez la valeur très élevée de l'énergie dans la molécule d'éthylène. [1 pt]

Cette valeur élevée est due au fait que la liaison  $\pi$  carbone-carbone doit être rompue pour permettre la rotation dans la molécule d'éthylène.

- 2) Sachant que l'énergie thermique caractéristique pour une molécule individuelle est donnée par la quantité  $k_B T$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ), à quelle

température faudrait-il porter une molécule d'éthylène pour provoquer cette rotation ? Cette température est-elle réaliste ? [1 pt]

Il faut d'abord convertir l'énergie de rotation, donnée en kJ/mol, en J/molécule :

$$E = 4,485 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Puis en appliquant  $k_B T = E$ , on obtient  $T = 32477 \text{ K}$ . Cette température n'est évidemment pas réaliste. On ne peut donc pas « chauffer » l'éthylène pour provoquer la rupture de la liaison  $\pi$ .

3) En pratique on provoque la rotation par une excitation optique. Quelle serait la longueur d'onde des photons (en nm), nécessaire pour provoquer cette rotation ? ? [1 pt]

En appliquant  $E = hc/\lambda$ , on obtient  $\lambda = 443 \text{ nm}$ .

## 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	$\epsilon_0$	$8,8542.10^{-12}$	$F.m^{-1} (= m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2)$
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	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$