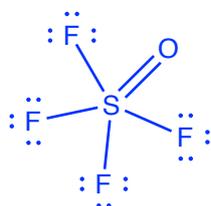


Exercice 1. Oxotétrafluorure de soufre (5 points)

On considère la molécule F_4SO dans laquelle le soufre est l'atome central.

- 1) Ecrire la structure de Lewis. **0,5 point**



- 2) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome de soufre en utilisant la nomenclature VSEPR. **0,5 point**

AX5

- 3) Nommer la figure de répulsion associée à cet environnement électronique. **0,5 point**

Bipyramide trigonale

- 4) Indiquer l'état d'hybridation de l'atome de soufre. **0,5 point**

sp^3d

- 5) Schématiser les deux géométries possibles de la molécule F_4SO , dans lesquelles l'atome d'oxygène occupe des positions non équivalentes. **0,5 point**



- 6) Dans les deux géométries, quelles sont les valeurs attendues pour les angles FSF ? **0,5 point**

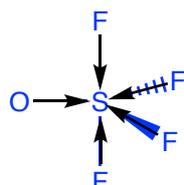
Structure 1 : 90° , 120° et 180°

Structure 2 : 90° et 120°

- 7) Expérimentalement, on met en évidence deux positions non équivalentes (a et b) pour les atomes de fluor, donnant lieu aux angles suivants : $F_{(a)}SF_{(a)} \approx 110^\circ$ et $F_{(b)}SF_{(b)} \approx 180^\circ$. En déduire la géométrie la plus stable de la molécule. **0,5 point**

$F_{(b)}SF_{(b)} \approx 180^\circ$: seule la structure 1 comporte un angle FSF égal à 180°

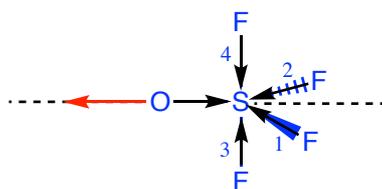
- 8) En utilisant cette géométrie, schématiser les dipôles le long des liaisons S-O et S-F. **0,5 point**



- 9) On note $\vec{\mu}_{SO}$ et $\vec{\mu}_{SF}$ les dipôles le long des liaisons S-O et S-F. Ecrire l'expression du dipôle total de la molécule et fonction de $\vec{\mu}_{SO}$ et $\vec{\mu}_{SF}$. **1 point**

Le dipôle total $\vec{\mu}$ s'écrit comme la somme vectorielle des dipôles de liaison :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{SO} + \vec{\mu}_{SF(1)} + \vec{\mu}_{SF(2)} + \vec{\mu}_{SF(3)} + \vec{\mu}_{SF(4)}$$



Les dipôles des liaisons S-F(3) et S-F(4) se compensent, d'où :

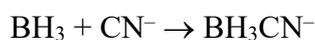
$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{SO} + \vec{\mu}_{SF(1)} + \vec{\mu}_{SF(2)}$$

Comme les dipôles $\vec{\mu}_{SF(1)}$ et $\vec{\mu}_{SF(2)}$ ont la même norme, le dipôle total (en rouge sur la figure ci-dessus) est orienté le long de l'axe passant par la liaison S-O. Pour obtenir la norme de $\vec{\mu}$, il faut projeter les vecteurs $\vec{\mu}_{SO}$, $\vec{\mu}_{SF(1)}$ et $\vec{\mu}_{SF(2)}$ le long de l'axe pointillé, soit :

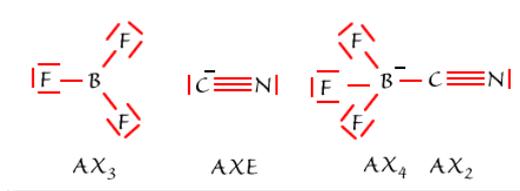
$$\|\vec{\mu}\| = -\|\vec{\mu}_{SO}\| + 2\|\vec{\mu}_{SF}\| \cos\left(\frac{110}{2}\right)$$

Exercice 2. Liaison de coordinence (4 points)

On considère la réaction ci-dessous :



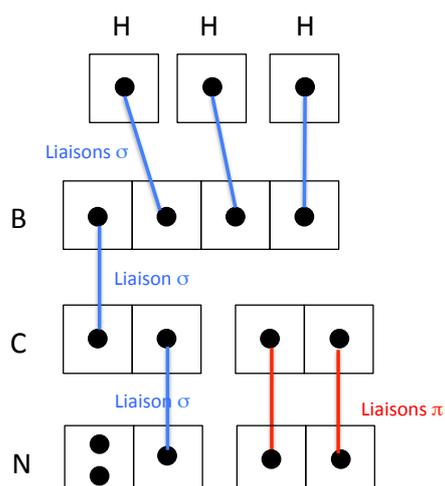
- 1) Schématiser les structures de Lewis des trois espèces impliquées dans la réaction.
1 point



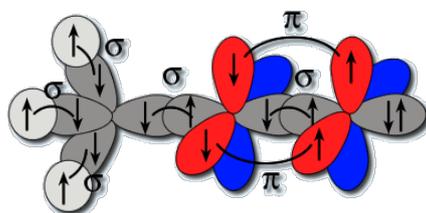
- 2) Donner l'état d'hybridation des atomes de carbone et de bore dans les trois espèces.
1 point

BH_3 : sp^2
 CN^- : sp
 BH_3CN^- : sp^3 et sp

- 3) En utilisant le formalisme des cases quantiques, schématiser la formation des liaisons dans l'ion BH_3CN^- . **1 point**



- 4) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées de l'ion BH_3CN^- . Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et de type π .
1 point



Exercice 3. Oxanions (4 points)

On considère la série des anions suivants :

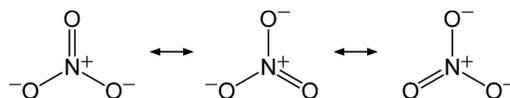
CO_3^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
Carbonate	Nitrate	Phosphate	Sulfate

Pour chacun de ces ions :

- 1) Schématiser la structure de Lewis, en faisant apparaître différentes formes mésomères le cas échéant.
- 2) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome central en utilisant la nomenclature VSEPR.
- 3) Indiquer l'état d'hybridation de l'atome central.
- 4) Calculer le degré d'oxydation de l'atome central.

CO_3^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	
Carbonate	Nitrate	Phosphate	Sulfate	
				1 point
AX3	AX3	AX4	AX4	1 point
sp2	sp2	sp3	sp3	1 point
+IV	+V	+V	+VI	1 point

La structure de Lewis de chaque ion fait apparaître différentes formes mésomères.
Ex. pour NO_3^- :



Exercice 4. Potentiel de Lennard-Jones (5 points)

L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules peut s'exprimer comme la somme d'un potentiel attractif et d'un potentiel répulsif, où d est la distance moyenne entre molécules :

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

- 1) Identifier le terme attractif de ce potentiel. **0.5 point**

$$-4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 = \text{terme attractif}$$

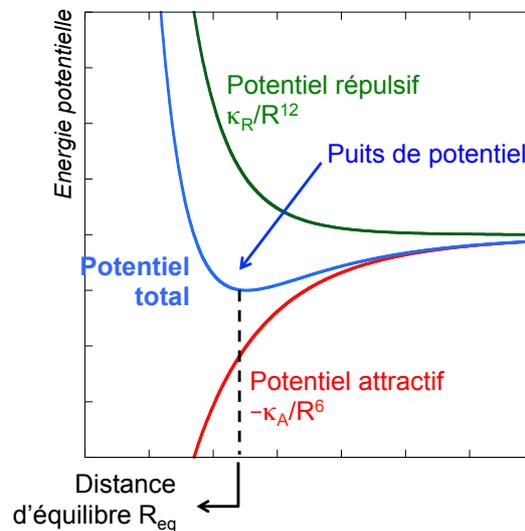
- 2) Donner la nature des différentes interactions^{[1][2]} intermoléculaires pouvant être à l'origine du potentiel attractif. **1 point**

- interactions de Keesom (dipôle permanent - dipôle permanent)^{[1][2]}_[SEP]

- interactions de Debye (dipôle permanent - dipôle induit)^{[1][2]}_[SEP]

- interactions de London ou de dispersion (dipôle instantané - dipôle induit)

- 3) Tracer une courbe schématisant l'évolution de E_{LJ} en fonction de r , en justifiant la valeur des asymptotes aux faibles distances ($r \rightarrow 0$) et aux grandes distances ($r \rightarrow \infty$). **1 point**



Aux faibles distances ($r \rightarrow 0$), E_{LJ} tend vers l'infini, car les interactions répulsives dominent (interpénétration des nuages électroniques).

Aux grandes distances ($r \rightarrow \infty$), E_{LJ} tend vers zéro, les deux molécules n'ont plus d'interaction mutuelle.

- 4) Exprimer la dérivée de E_{LJ} par rapport à r . **1 point**

$$\frac{dE_{LJ}(r)}{dr} = 4\varepsilon \left\{ -12\sigma^{12} \left(\frac{1}{r}\right)^{13} + 6\sigma^6 \left(\frac{1}{r}\right)^7 \right\}$$

- 5) Donner l'expression du minimum d_0 de E_{LJ} . En déduire le sens physique de ε . **1 point**

$$-12\sigma^{12} \left(\frac{1}{r_0}\right)^{13} + 6\sigma^6 \left(\frac{1}{r_0}\right)^7 = 0$$

$$r_0 = 2^{1/6}\sigma = 1,122\sigma$$

On reporte d_0 dans l'expression de E_{LJ} : $E_{LJ}(r_0) = -\varepsilon$

$-\varepsilon$ est l'énergie d'interaction intermoléculaire lorsque celle-ci est minimale. ε correspond donc à la profondeur du puits de potentiel, ou encore à l'énergie qu'il faut fournir pour compenser les interactions attractives existant entre les atomes.

- 6) Calculer les rayons de Van der Waals des atomes de d'argon ($\sigma_{Ar} = 340$ pm) et de Xenon ($\sigma_{Xe} = 398$ pm). **0,5 point**

Le rayon de van der Waals r_{vdw} est égal à la moitié de la distance intermoléculaire d'équilibre r_0 :

$$r_{vdw} = \frac{r_0}{2} = \frac{1,122\sigma}{2}$$

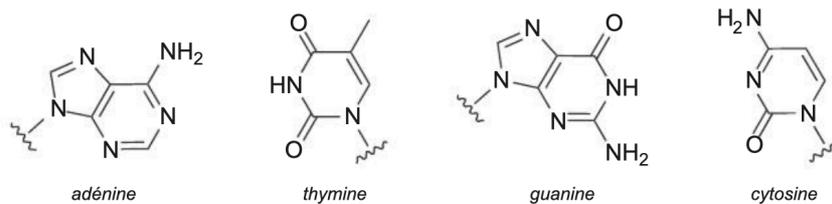
Gaz noble	Ar	Xe
r_{vdw} (pm)	190,7	223,3

Exercice 5. Interactions intermoléculaires (2 points)

- 1) Expliquer pourquoi la solubilité de l'argon dans l'eau (53 g.L^{-1}) est plus importante que celle de l'hélium ($1,5 \text{ g.L}^{-1}$). **1 point**

Les interactions Ar/H₂O et He/H₂O sont des interactions de van der Waals de type Debye et London. L'argon est plus volumineux que l'hélium. Il est plus polarisable. Les interactions Ar/H₂O sont plus importantes que He/H₂O. L'argon est donc plus soluble dans l'eau que l'hélium.

- 2) L'association entre deux brins d'ADN s'explique par la formation de liaisons hydrogène entre les paires de bases adénine et thymine (A-T), d'une part, guanine et cytosine (G-C), d'autre part. Schématiser l'association entre paires sur un dessin. Expliquer pourquoi l'une des associations est plus forte que l'autre. **1 point**



Dans l'association A-T, il y a 2 liaisons hydrogène alors que dans l'association G-C, il y en a 3. La première association est donc moins forte.

