

Exercice 1. Absorption et émission de l'hydrogène (4 points)

Un nuage d'atomes d'hydrogène (initialement dans leur état fondamental) est éclairé par un rayonnement UV polychromatique continu, refermant toutes les longueurs d'ondes dans un intervalle $\lambda \in [96; 100 \text{ nm}]$. L'analyse du rayonnement issu de la traversée de ce nuage montre une forte absorption d'une unique longueur d'onde du rayonnement d'origine, alors que le reste de l'intervalle spectral n'a pas subi d'absorption.

- 1) Déterminer quelle longueur d'onde a été absorbée par les atomes d'hydrogène.
- 2) Sur quel niveau d'énergie n se trouvent les atomes d'hydrogène ainsi excités ?
- 3) Quel est le degré de dégénérescence (nombre d'états quantiques n, l, m possibles) de ce niveau ?
- 4) Etant donnée la relation du viriel $2E_c + E_p = 0$ entre l'énergie cinétique (E_c) et l'énergie potentielle (E_p) de l'électron, calculer la vitesse de l'électron lorsque ce dernier se trouve sur le niveau fondamental et sur le niveau n déterminé à la question précédente.
- 5) Quelles sont les différentes radiations que peuvent émettre les atomes d'hydrogène lorsqu'ils se dés excitent depuis le niveau n vers le fondamental ?
- 6) Parmi ces raies d'émission, quelles sont celles visibles à l'œil nu ?

Exercice 2. Le soufre et le cinabre (5 points)

Le soufre est connu depuis l'antiquité, car on peut le trouver à l'état natif au voisinage des zones volcaniques. C'est vers la fin des années 1770 qu'Antoine Lavoisier attribue au soufre le statut d'élément chimique. Le corps simple se présente sous de nombreuses formes selon son mode d'obtention : cristaux ou aiguilles jaune pâle, poudre jaune mat (fleur de soufre)...

- 1) Ecrire la configuration électronique du soufre.
- 2) Combien un atome de soufre admet-il d'électrons de valence ? Schématiser la répartition des électrons de valence dans les différentes orbitales en utilisant le formalisme des cases quantiques.
- 3) Ecrire la configuration électronique de valence de l'élément situé juste au-dessus du soufre dans la classification périodique. Quel est cet élément ? Comparer son électronégativité à celle du soufre, en justifiant votre réponse.
- 4) Le soufre a des propriétés similaires à l'oxygène, et possède notamment une électronégativité élevée. Quel type d'ion le soufre aura-t-il tendance à former ? Justifier.

Le cinabre est un minéral d'origine volcanique de formule HgS, se présentant sous la forme de cristaux rouge vif. Il s'agit du minerai de mercure (Hg) le plus important.

- 5) Sachant que l'électronégativité du soufre est supérieure à celle du mercure, déterminer le degré d'oxydation des deux éléments dans HgS.
- 6) Le mercure fait partie du bloc *d* de la classification périodique des éléments. Combien le bloc *d* comporte-t-il de colonnes ? Justifier ce nombre de colonnes à partir des nombres quantiques appropriés.
- 7) Sachant que l'ion du mercure identifié à la question 5 ne comporte aucun électron célibataire dans sa configuration électronique, en déduire dans quelle colonne du tableau périodique se situe le mercure.
- 8) Sachant que le mercure est situé dans la 6^{ème} période de la classification, écrire sa configuration électronique et déterminer son numéro atomique.

Exercice 3. Molécule d'acétone (5 points)

La molécule d'acétone a pour formule semi-développée $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$.

- 1) Schématiser la molécule en utilisant le formalisme de Lewis.
- 2) Donner la structure de l'environnement électronique des atomes de carbone et d'oxygène en utilisant la nomenclature VSEPR.
- 3) Donner l'état d'hybridation des atomes de carbone et d'oxygène.
- 4) En utilisant le formalisme des cases quantiques, schématiser la formation des liaisons dans la molécule d'acétone.
- 5) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybrides et les orbitales non hybridées de la molécule d'acétone. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et de type π .
- 6) En première approximation, le dipôle total de la molécule d'acétone peut être assimilé au dipôle de la liaison C-O, égal à 2,85 D. Sachant que sa longueur est égale à 1,236 Å, calculer le pourcentage ionique de la liaison C-O.
- 7) La longueur moyenne d'une liaison C-O double est de 1,21 Å. Expliquer pourquoi la longueur de la liaison C-O dans l'acétone est légèrement supérieure à cette valeur.
- 8) Les molécules d'acétone et de butane ont la même masse molaire, mais possèdent des températures d'ébullition très différentes : pour l'acétone, $T_{\text{eb}} = 56^\circ\text{C}$; pour le butane, $T_{\text{eb}} = -0,5^\circ\text{C}$. Expliquer cette différence.

Exercice 4. Equation d'état des gaz (3 points)

1) Dans un cylindre fermé par un piston mobile (sans masse), on a introduit 0.1 moles de diazote et 0.3 moles d'argon. Le mélange se trouve à l'équilibre à la pression atmosphérique (1 atm). Tous les gaz sont considérés comme parfaits. La température du système reste constante au cours des transformations.

- a) Quelle est la valeur de la pression partielle de chacun des gaz ?
- b) On ajoute au mélange 4,4 g de dioxyde de carbone ($M_{\text{C}} = 12 \text{ g/mol}$, $M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$). Quelles sont les valeurs des pressions partielles des trois gaz dans les conditions suivantes :
 - la pression totale n'a pas varié (piston libre)
 - le volume n'a pas varié (piston bloqué)

2) On dispose de 10 kg d'éthylène C_2H_4 ($M = 28 \text{ g/mol}$) dans une cuve de 50 litres à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

- a) Calculer la pression du gaz en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits.
- b) Calculer la pression du gaz en utilisant l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Pour l'éthylène, $a = 4,47 \text{ atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 0,057 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 5. Structure du laiton (3 points)

Le laiton est un alliage cuivre-zinc qui dérive de la structure cubique faces centrées (CFC) du cuivre. Il s'agit d'un alliage de substitution, dans lequel des atomes de zinc remplacent certains atomes de cuivre au sein de la maille. On donne $M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{Zn}} = 65,39 \text{ g/mol}$.

- 1) Quelle est la formule de l'alliage lorsque les atomes de zinc occupent les sommets de la maille et les atomes de cuivre le centre des faces ?
- 2) Quel est le pourcentage massique de Zn dans l'alliage ?
- 3) Les atomes de Cu et Zn sont en contact au sein de la maille cristalline. Sachant que le cuivre et du zinc ont des rayons atomiques identiques ($R = 135 \text{ pm}$), déterminer le paramètre de maille de l'alliage.
- 4) Déterminer la masse volumique de l'alliage en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

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 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	[Q]	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	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$