

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.

Transition $1 \rightarrow 2$: $\lambda = 121,6 \text{ nm}$

Transition $1 \rightarrow 3$: $\lambda = 102,5 \text{ nm}$

Transition $1 \rightarrow 4$: $\lambda = 97,2 \text{ nm} \rightarrow$ raie absorbée

Transition $1 \rightarrow 5$: $\lambda = 95,0 \text{ nm}$

- 2) Sur quel niveau d'énergie n se trouvent les atomes d'hydrogène ainsi excités ?

$n = 4$

- 3) Quel est le degré de dégénérescence (nombre d'états quantiques n, l, m possibles) de ce niveau ?

degré de dégénérescence = 16

- 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 sur le niveau fondamental et le niveau n déterminé à la question précédente.

$2E_c + E_p = 0$ et $E_{\text{TOT}} = E_c + E_p$ d'où $E_c = -E_{\text{TOT}}$

$n = 1 \rightarrow E_{\text{TOT}} = 13,6 \text{ eV} \rightarrow v_1 = 2,16 \cdot 10^6 \text{ m/s}$

$n = 4 \rightarrow E_{\text{TOT}} = 0,85 \text{ eV} \rightarrow v_4 = 0,55 \cdot 10^6 \text{ m/s}$

- 5) Quelles sont différentes radiations que peuvent émettre les atomes d'hydrogène lorsqu'ils se désexcitent depuis le niveau n vers le fondamental ?

$4 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 2, 4 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 1$

- 6) Parmi ces raies d'émission, quelles sont celles visibles à l'œil nu ?

$4 \rightarrow 2$ (série de Balmer)

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.

6 électrons de valence

Schéma 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.

$2s^2 2p^4$: oxygène. L'électronégativité de O est supérieure à celle de S (électrons de valence plus attirés par le noyau car sur la couche $n = 2$).

- 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 aura 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.

Le bloc d comporte 10 colonnes. 5 valeurs de m , fois 2 (spin)

- 7) Sachant que l'ion du mercure identifié à la question 4 ne comporte aucun électron célibataire dans sa configuration électronique, en déduire dans quelle colonne du tableau périodique se situe le mercure.

Le mercure fait partie du bloc *d* donc sa configuration est soit de type $[GR] ns^2 (n-1)d^x$ soit de type $[GR] ns^2 (n-2)f^{14} (n-1)d^x$, avec $[GR]$ la configuration électronique du gaz rare précédent dans la classification. Comme Hg^{2+} ne comporte aucun électron célibataire, $x = 10$ dans la configuration de Hg^{2+} , et donc $x = 10$ dans la configuration de Hg . Donc Hg appartient à la colonne 12 de la classification.

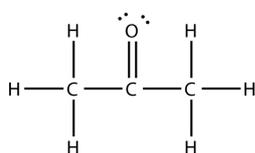
- 8) Sachant que le mercure est situé dans la 6^{ème} période de la classification, écrire sa configuration électronique et déterminer son numéro atomique.

6^{ème} période donc $[GR] ns^2 (n-2) f^{14} (n-1)d^{10}$. $Z = 80$.

Exercice 3. Molécule d'acétone (5 points)

La molécule d'acétone a pour formule semi-développée $H_3C-CO-CH_3$.

- 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.

$C(\text{central}) = AX_3$

$C(\text{Me}) = AX_4$

$O = AXE_2$

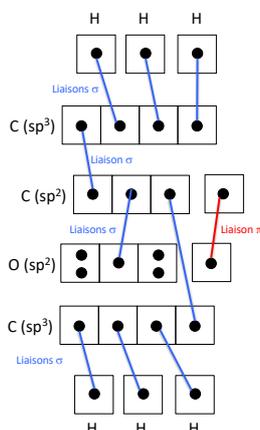
- 3) Donner l'état d'hybridation des atomes de carbone et d'oxygène.

$C(\text{central}) = sp^2$

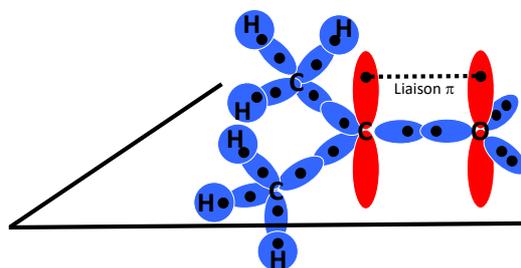
$C(\text{Me}) = sp^3$

$O = sp^2$

- 4) En utilisant le formalisme des cases quantiques, schématiser la formation des liaisons dans la molécule d'acétone.



- 5) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées 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 la longueur de la liaison C-O est égale à 1,236 Å, calculer le pourcentage ionique de la liaison.

% ionique = 48 %

- 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)

Il existe une structure de résonance avec des charges formelles dans laquelle la liaison C-O est une liaison simple.

- 9) La molécules d'acétone et de butane ont la même masse molaire, mais possèdent des températures d'ébullition très différentes : pour l'acétone, $T_{eb} = 56^{\circ}\text{C}$; pour le butane, $T_{eb} = -0,5^{\circ}\text{C}$. Expliquer cette différence.

Les interactions de Keesom sont responsables de la valeur plus élevée de la température d'ébullition de l'acétone.

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

1) Dans un cylindre fermé par un piston mobile, 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 (piston libre et sans masse). 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 ?

$$x_{\text{N}_2} = 0,1/0,4 = 0,25 \rightarrow P_{\text{N}_2} = 0,25 \text{ atm}$$

$$x_{\text{Ar}} = 0,3/0,4 = 0,75 \rightarrow P_{\text{Ar}} = 0,75 \text{ atm}$$

- b) On ajoute au mélange 4,4g de dioxyde de carbone, quelles sont les valeurs des pressions partielles des trois gaz dans les conditions suivantes :
- la pression totale n'a pas varié (piston libre)

$$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol} \rightarrow n_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ mol et } n_{\text{TOT}} = 0,5 \text{ mol}$$

$$x_{\text{N}_2} = 0,1/0,5 = 0,20 \rightarrow P_{\text{N}_2} = 0,20 \text{ atm}$$

$$x_{Ar} = 0,3/0,5 = 0,60 \rightarrow P_{Ar} = 0,60 \text{ atm}$$

$$x_{CO_2} = 0,1/0,5 = 0,20 \rightarrow P_{CO_2} = 0,20 \text{ atm}$$

- le volume n'a pas varié (piston bloqué)

$$P_{TOT}' = 0,5/0,4 P_{TOT} = 1,25 \text{ atm}$$

Les fractions molaires sont inchangées, d'où :

$$x_{N_2} = 0,20 \rightarrow P_{N_2} = 0,25 \text{ atm}$$

$$x_{Ar} = 0,60 \rightarrow P_{Ar} = 0,75 \text{ atm}$$

$$x_{CO_2} = 0,20 \rightarrow P_{CO_2} = 0,25 \text{ atm}$$

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

a) Calculer la pression du gaz en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits.

Nombre de moles d'éthylène : $n = 357,14 \text{ mol}$

$$P = 171,8 \text{ atm}$$

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

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

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

$$P = 61,76 \text{ atm}$$

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 $M_{Cu} = 63,55 \text{ g/mol}$ et $M_{Zn} = 65,39 \text{ g/mol}$.

1) Quelle est la formule de l'alliage lorsque les atomes de zinc occupent les sommets de la maille et les atomes de cuivre ?

$$Z_{Zn} = 1, Z_{Cu} = 3 \rightarrow ZnCu_3$$

2) Quel est le pourcentage massique de Zn dans l'alliage ?

$$\%Zn = 25,54\%$$

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.

$$\sqrt{2}a = 4R \rightarrow a = 382 \text{ pm}$$

4) Déterminer la masse volumique de l'alliage.

$$\rho = 7,63 \text{ g/cm}^3$$