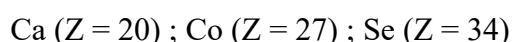


Exercice 1. Configuration électronique des éléments (4 points)

On considère les éléments suivants de la classification périodique :



- 1) Pour chacun de ces éléments :
 - a) Etablir la configuration électronique,
 - b) Indiquer à quelle famille chimique il appartient,
 - c) Représenter l'occupation des orbitales atomiques de valence en utilisant le formalisme des cases quantiques.
- 2) Quel type d'ion l'élément Ca aura-t-il tendance à former ? *Justifier.*
- 3) Ecrire la réaction de première ionisation de l'élément Ca.
- 4) L'énergie nécessaire pour provoquer cette réaction est égale à 590 kJ/mol. Calculer la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique correspondant.

Exercice 2. Acide cyanhydrique (4 points)

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

- 1) Etablir la structure de Lewis de la molécule.
- 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.
- 3) Donner l'état d'hybridation des atomes de carbone et d'azote.
- 4) Proposer un schéma des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et de type π .
- 5) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées.

Exercice 3. Interactions dipôle-dipôle (7 points)

On considère du gaz ammoniac ($\text{NH}_3(\text{g})$) à la température de $T = 273 \text{ K}$, et à une pression telle que la distance moyenne de séparation d entre les molécules est de 500 pm.

- 1) En considérant la molécule de NH_3 comme un tétraèdre régulier, schématiser l'orientation des dipôles des liaisons N-H ($\vec{\mu}_{\text{NH}}$) et celle du dipôle total ($\vec{\mu}_p$).
- 2) On note θ l'angle de liaison H-N-H. Exprimer la norme du dipôle permanent total $\vec{\mu}_p$ en fonction de $\vec{\mu}_{\text{NH}}$ et θ .

L'énergie d'interaction entre les dipôles permanents μ_A et μ_B de deux molécules A et B dans un milieu fluide soumis à l'agitation thermique est donnée par l'expression suivante :

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{kT} \times \frac{1}{d^6}$$

- 3) Calculer l'énergie d'interaction E_K (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre deux molécules de $\text{NH}_3(\text{g})$, sachant que leur dipôle permanent μ_p vaut 1,47 D.
- 4) Donner l'expression du moment dipolaire induit $\vec{\mu}_i$ au sein d'une molécule de polarisabilité α soumise à un champ électrique \vec{E} .

Le champ électrique produit par une molécule de NH_3 possédant un dipôle permanent $\vec{\mu}_p$ sur une molécule voisine située à une distance d est donné par l'expression suivante :

$$\vec{E} = \frac{2\vec{\mu}_p}{4\pi\epsilon_0 d^3}$$

- 5) Le volume de polarisabilité de NH_3 vaut $\alpha' = \alpha/4\pi\epsilon_0 = 2,22 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Calculer (en Debye) le moment dipolaire induit μ_i au sein d'une molécule de NH_3 par une molécule voisine.
- 6) En considérant que les vecteurs dipôle permanent ($\vec{\mu}_p$) et dipôle induit ($\vec{\mu}_i$) sont colinéaires, calculer la valeur du moment dipolaire total $\vec{\mu}_{tot}$ d'une molécule de NH_3 lorsque cette dernière est en interaction avec une molécule voisine.

L'énergie d'interaction dipôle permanent-dipôle induit entre deux molécules A et B est donnée par l'expression suivante :

$$E_D = -\frac{\alpha_A \mu_A^2 + \alpha_B \mu_B^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{d^6}$$

où μ_A et μ_B sont les dipôles totaux des molécules A et B.

- 7) En utilisant la valeur du dipôle total déterminé à la question 6, calculer l'énergie d'interaction dipôle permanent-dipôle induit E_D (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre deux molécules de NH_3 .
- 8) Les interactions dipôle permanent-dipôle permanent et dipôle permanent-dipôle induit sont-elles les seules existant au sein de $\text{NH}_3(\text{g})$?

Exercice 4. Etude d'une chromite (5 points)

La chromite est le principal minerai du chrome. Elle cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions oxyde O^{2-} forment un réseau cubique faces centrées (cfc), les ions ferreux Fe^{2+} occupent certains sites tétraédriques et les ions du chrome Cr^{n+} occupent certains sites octaédriques.

Données : Masses molaires $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1) Représenter la maille conventionnelle du réseau cfc formée par les anions O^{2-} . Indiquer la position des sites interstitiels tétraédriques et octaédriques dans un réseau cfc (préciser sur le schéma la position d'un site de chaque type).
- 2) Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille.
- 3) Sachant que les ions Fe^{2+} occupent $1/8$ des sites tétraédriques et les ions Cr^{n+} occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions Fe^{2+} et Cr^{n+} par maille.
- 4) En déduire la formule de la chromite $Fe_xCr_yO_z$. Quel est le degré d'oxydation n du chrome dans le cristal ?
- 5) Le paramètre de maille vaut $a = 419$ pm et le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $r(O^{2-}) = 140$ pm. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique (on précise que dans la structure les anions ne sont pas tangents).
- 6) Calculer la masse volumique de la chromite en $kg.m^{-3}$.

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 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	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$