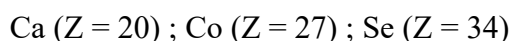
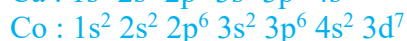


### Exercice 1. Configuration électronique des éléments (4 points)

On considère les éléments suivants de la classification périodique :



- 1) Pour chacun de ces éléments :
- Etablir la configuration électronique,



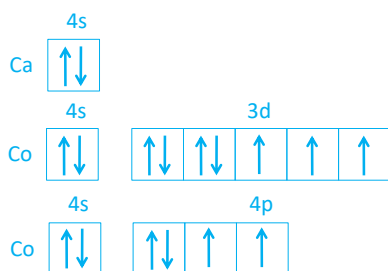
- Indiquer à quelle famille chimique il appartient,

Ca : alcalino-terreux

Co : métaux de transition

Se : chalcogènes

- Représenter l'occupation des orbitales atomiques de valence en utilisant le formalisme des cases quantiques.



- Quel type d'ion l'élément Ca aura-t-il tendance à former ? *Justifier.*

Ca aura tendance à former des ions  $Ca^{2+}$  après la perte de ses deux électrons de valence.

- Ecrire la réaction de première ionisation de l'élément Ca.



- L'énergie nécessaire pour provoquer cette réaction est égale à 590 kJ/mol. Calculer la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique correspondant.

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{590 \cdot 10^3} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 2,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

## 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.

C : AX<sub>2</sub>

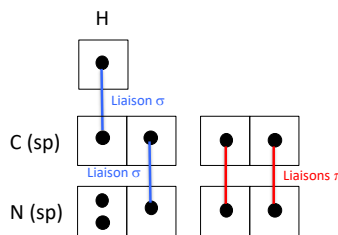
N : AXE

La molécule est linéaire

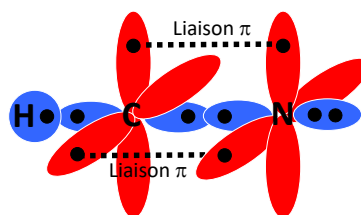
- 3) Donner l'état d'hybridation des atomes de carbone et d'azote.

Les deux atomes sont hybridés sp.

- 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  $\pi$ .



- 5) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées.

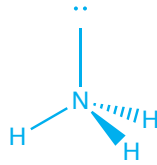


## Exercice 3. Interactions dipôle-dipôle (7 points)

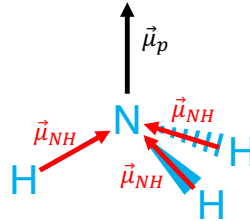
On considère du gaz ammoniac (NH<sub>3(g)</sub>) à la température de T = 273 K, et à une pression telle que la distance moyenne de séparation *d* entre les molécules est de 500 pm.

- 1) A partir du modèle VSEPR, établir la figure de répulsion de la molécule NH<sub>3</sub>.

Type VSEPR = AX<sub>3</sub>E. Figure de répulsion tétraédrique



- 2) Schématiser l'orientation des dipôles des liaisons N-H ( $\vec{\mu}_{NH}$ ) et celle du dipôle total ( $\vec{\mu}_p$ ).



- 3) On note  $\theta$  l'angle de liaison H-N-H. Exprimer la norme du dipôle permanent total  $\vec{\mu}_p$  en fonction de  $\vec{\mu}_{NH}$  et  $\theta$ .

$$\mu_p = 3\mu_{NH}\cos\theta$$

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

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

- 4) 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  $\mu_p$  vaut 1,47 D.

$$\begin{aligned} E_K &= -\frac{2}{3} \frac{\mu_p^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{kT} \times \frac{1}{R^6} \\ &= -\frac{2}{3} \times \frac{(1,47 \times 3,335 \cdot 10^{-30})^4}{(4\pi \times 8,8542 \cdot 10^{-12})^2} \times \frac{1}{1,3806 \cdot 10^{-23} \times 273} \times \frac{1}{(500 \cdot 10^{-12})^6} \\ &= -5,28 \cdot 10^{-22} \text{ J} \end{aligned}$$

$$E_K = -0,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- 5) Donner l'expression du moment dipolaire induit  $\vec{\mu}_i$  au sein d'une molécule de polarisabilité  $\alpha$  soumise à un champ électrique  $\vec{F}$ .

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{F}$$

Le champ électrique produit par une molécule de  $\text{NH}_3$  possédant un dipôle permanent  $\vec{\mu}_p$  sur une molécule voisine située à une distance  $d$  est donné par l'expression suivante :

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

- 6) Le volume de polarisabilité de  $\text{NH}_3$  vaut  $\alpha' = \alpha/4\pi\epsilon_0 = 2,22 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ . Calculer (en Debye) le moment dipolaire induit  $\mu_i$  au sein d'une molécule de  $\text{NH}_3$  par une molécule voisine.

$$\mu_i = \alpha F = \frac{2\alpha\mu_p}{4\pi\epsilon_0 d^3} = \frac{2\alpha'\mu_p}{d^3}$$

$$\mu_i = \frac{2\alpha'\mu_p}{d^3} = \frac{2 \times 2,22 \cdot 10^{-30} \times (1,47 \times 3,335 \cdot 10^{-30})}{d^3} = 1,74 \cdot 10^{-31} \text{ Cm} = 0,05 \text{ D}$$

- 7) 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  $\text{NH}_3$  lorsque cette dernière est en interaction avec une molécule voisine.

$$\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_p + \vec{\mu}_i$$

Si les vecteurs dipôle permanent ( $\vec{\mu}_p$ ) et dipôle induit ( $\vec{\mu}_i$ ) sont colinéaires, la norme de  $\vec{\mu}_{tot}$  est égale à la somme des normes :

$$\mu_{tot} = \mu_p + \mu_i = 1,47 + 0,05 = 1,52 \text{ D}$$

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  $\mu_A$  et  $\mu_B$  sont les dipôles totaux des molécules A et B.

- 8) En utilisant la valeur du dipôle total déterminé à la question 7, calculer l'énergie d'interaction dipôle permanent-dipôle induit  $E_D$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) entre deux molécules de  $\text{NH}_3$ .

$$E_D = -\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{d^6} = -\frac{2\alpha'\mu^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{d^6} = -6,56 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

$$E_D = -0,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- 9) Les interactions dipôle permanent-dipôle permanent et dipôle permanent-dipôle induit sont-elles les seules existant au sein de  $\text{NH}_3(\text{g})$  ?

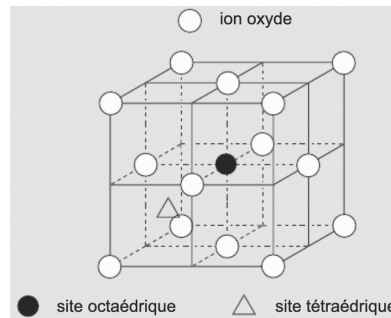
Aux interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit se superposent les interactions dipôle instantané-dipôle induit (London), qui sont présentes au sein de tout ensemble d'atomes ou de molécules. L'énergie potentielle totale des interactions attractives de Van der Waals est la somme  $E_K + E_D + E_L$ .

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

La chromite est le principal minéral 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  $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(Cr) = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(Fe) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$

- 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).



Les sites octaédriques sont situés sur le milieu des arêtes et au centre du cube. Le site au centre du cube est représenté sur la figure. Les sites tétraédriques sont situés au centre des petits cubes d'arête  $a/2$  : un sommet sur deux de ces petits cubes est occupé. Le site correspondant au petit cube gauche avant en bas est représenté sur la figure.

- 2) Déterminer le nombre d'ions  $O^{2-}$  par maille.

Les sommets appartiennent à 8 cubes et donc  $1/8$  de sommet est attribué à la maille étudiée. Les centres des faces appartiennent à deux mailles et donc  $1/2$  centre de face est attribué à la maille. Il y a donc  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$  ions oxyde 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.

Les milieux des arêtes appartiennent à 4 mailles et comptent donc pour  $1/4$  pour la maille étudiée. Le centre du cube appartient pleinement au cube. Il y a donc  $12 \times 1/4 + 1 = 4$  sites octaédriques par maille, soit autant que d'ions oxyde. La moitié des sites octaédriques est occupée et il y a donc  $4 \times 1/2 = 2$  ions  $Cr^{n+}$  par maille. Les sites tétraédriques étant les centres des 8 petits cubes appartenant pleinement à la maille, il y a donc 8 sites tétraédriques appartenant à la maille, donc deux fois plus de sites tétraédriques que d'ions oxyde. Il y a donc  $2 \times 8 \times 1/8 = 2$  ions  $Fe^{2+}$  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 ?

D'après les résultats de la question précédente, la formule de la chromite est  $FeCr_2O_4$ . La charge d'une maille en anions est  $4 \times (-2) = -8$ . La charge des cations est donc  $+8 = 2 + 2 \times n$ , soit  $n = 3$ .

- 5) Le paramètre de maille vaut  $a = 419 \text{ pm}$  et le rayon ionique de l'ion  $\text{O}^{2-}$  vaut  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ . 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).

Notons  $r_0$  le rayon de la plus grande sphère qui peut occuper le site octaédrique. Cette sphère, placée par exemple sur une arête est tangente aux ions occupant les sommets. Nous avons donc :  $a = 2(r_0 + r(\text{O}^{2-}))$  soit  $r_0 = a/2 - r(\text{O}^{2-})$ . Numériquement :  $r_0 = 69,5 \text{ pm}$ .

- 6) Calculer la masse volumique de la chromite en  $\text{kg.m}^{-3}$ .

La maille conventionnelle contient 4 ions oxyde, 2 ions chrome (III) et 1 ion fer (II). Son volume est  $a^3$  et la masse volumique de la chromite est donc égale à :

$$\rho = \frac{4M(\text{O}) + 2M(\text{Cr}) + M(\text{Fe})}{N_A a^3} = 5050 \text{ kg.m}^{-3}$$