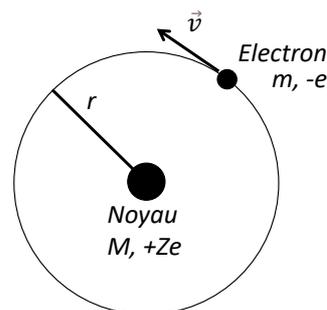


Exercice 1. Paradoxe de l'effondrement de l'atome d'hydrogène (4 pt)

On considère l'atome d'hydrogène constitué d'un noyau (de charge $+Ze$) et d'un électron (de charge $-e$), de masses respectives M et m . L'électron se déplace sur une orbite circulaire de rayon r avec une vitesse tangentielle \vec{v} constante. L'énergie potentielle coulombienne créée par le noyau sur l'électron est donnée par l'expression suivante :



$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Ze^2}{r}$$

1) Exprimer l'énergie cinétique de l'électron en fonction de sa quantité de mouvement $p = mv$. En déduire l'expression de son énergie totale E . **(1 pt)**

Energie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (0,5 \text{ pt})$$

Energie totale :

$$E = E_c + V = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (0,5 \text{ pt})$$

2) D'après le principe de Heisenberg, le rayon de l'orbite et la quantité de mouvement de l'électron sont chacun soumis à une indétermination dont le produit est supérieur à la constante de Planck réduite : $\Delta r \Delta p \approx h/2\pi$. En considérant $\Delta r \approx r$ et $\Delta p \approx p$, établir une nouvelle expression de l'énergie totale de l'électron en fonction de r . **(0,5 pt)**

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 r^2 m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

3) Etablir l'expression de la dérivée de E fonction de r . En déduire la valeur r_0 du rayon orbital correspondant à l'énergie minimale, E_0 . **(1 pt)**

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{h^2}{4\pi^2 r^3 m} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (0,5 \text{ pt})$$

La valeur r_0 est obtenue en annulant la dérivée :

$$\frac{dE}{dr} = 0 \Rightarrow -\frac{h^2}{4\pi^2 r^3 m} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = 0$$

D'où :

$$r_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{Ze^2 \pi m} \quad (0,5 \text{ pt})$$

4) Calculer r_0 . **(0,5 pt)**

$$r_0 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA}$$

5) Etablir l'expression de E_0 et en déduire sa valeur en Joules et en eV. **(1 pt)**

$$E_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 r_0^2 m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

En remplaçant r_0 par l'expression obtenue à la question 4, on obtient :

$$E_0 = -\frac{mZ^2 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \quad (0,5 \text{ pt})$$

$$E_0 = -2,180 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -13,6 \text{ eV} \quad (0,5 \text{ pt})$$

Exercice 2. Structure électronique et propriétés de l'azote (3 pt)

1) Etablir la configuration électronique de l'azote et illustrer l'occupation des orbitales atomiques (OA) à l'aide du formalisme des cases quantiques. **(0,5 pt)**



2) Déterminer le nombre d'OA et d'électrons de valence de l'azote. **(0,5 pt)**

4 OA de valence et 5 électrons de valence

3) Donner les valeurs des 4 nombres quantiques caractérisant l'état de chaque électron **(0,5 pt)**

Pour les 5 électrons de valence :

$$n = 2, l = 0, m = 0, s = -1/2$$

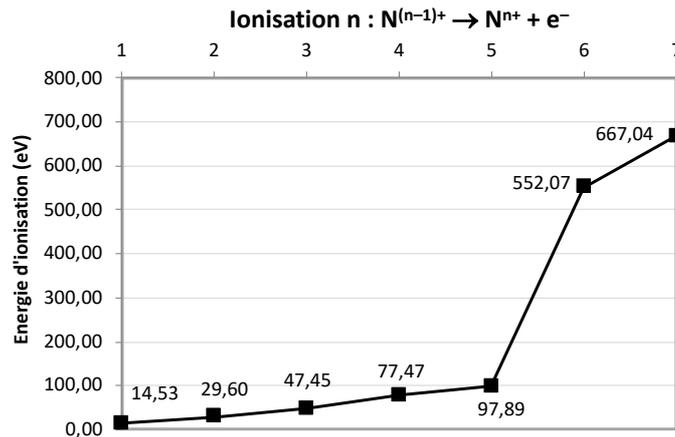
$$n = 2, l = 0, m = 0, s = +1/2$$

$$n = 2, l = 1, m = -1, s = +1/2$$

$$n = 2, l = 1, m = 0, s = +1/2$$

$$n = 2, l = 1, m = +1, s = +1/2$$

4) Le graphique suivant reporte l'évolution des énergies d'ionisation successives de l'azote. Expliquer la brusque augmentation de EI_5 à EI_6 . **(0,5 pt)**



Lors de la sixième ionisation, un électron de la sous-couche 1s est arraché. Les électrons de cette sous-couche étant très proches du noyau, il faut fournir une énergie importante pour les extraire, ce qui entraîne une brusque augmentation de l'énergie d'ionisation.

5) Ecrire la formule de l'ion hydrogénoïde dérivé de l'azote. **(0,5 pt)**



6) Suite à une irradiation lumineuse, on observe une transition électronique de l'OA 1s vers l'OA 3p dans cet ion hydrogénoïde. Calculer la longueur d'onde du rayonnement utilisé. **(0,5 pt)**

On utilise l'expression de Balmer :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Avec $Z = 7$, $n = 1$ et $m = 3$, on obtient : $\lambda = 2,09 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

Exercice 3. Oxydes de fluor et de chlore (4 pt)

Les oxydes de fluor et de chlore sont des composés de type F_xClO_y . Six espèces sont possibles, dans lesquelles le chlore est l'atome central :

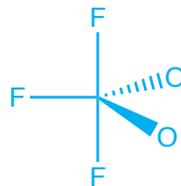


- 1) Etablir pour chacun de ces composés : **(3 pt : 0,5 pt / molécule, -0,25 par erreur sur a-f)**
- La structure de Lewis
 - La structure de l'environnement électronique du chlore dans la nomenclature VSEPR
 - La figure de répulsion associée
 - La géométrie de la molécule
 - L'état d'hybridation de l'atome de chlore
 - Le degré d'oxydation de l'atome de chlore

	FCIO	FCIO ₃	FCIO ₂	F ₃ ClO	F ₃ ClO ₂	F ₅ ClO
a)						
b)	AX2E2	AX4	AX3E	AX4E	AX5	AX6
c)	Tétraèdre	Tétraèdre	Tétraèdre	Bipyramide trigonale	Bipyramide trigonale	Octaèdre
d)	Coudée	Tétraèdre	Pyramide trigonale	Bascule	Bipyramide trigonale	Octaèdre
d)	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³ d	sp ³ d	sp ³ d ²
f)	III	VII	V	V	VII	VII

2) On considère la molécule F₃ClO₂. **(0,5 pt)**

- a) Schématiser la structure moléculaire dans laquelle les atomes d'oxygène occupent les positions équatoriales



- b) En supposant une structure régulière, établir l'expression de la norme du moment dipolaire de la molécule en fonction des dipôles des liaisons Cl-F (μ_{ClF}) et Cl-O (μ_{ClO}) **(0,5 pt)**

$$\mu = |\mu_{ClF} - 2\mu_{ClO}\cos 60|$$

Exercice 4. Interactions intermoléculaires (4 pt)

On donne ci-dessous les expressions de l'énergie potentielle d'interaction de Keesom (E_K), Debye (E_D) et London (E_L), entre deux molécules dans un milieu fluide soumis à l'agitation thermique. μ , α et E_I désignent respectivement le dipôle permanent, la polarisabilité et l'énergie d'ionisation des molécules. La température T est égale à 273 K et la pression est telle que la distance moyenne R entre les molécules est de 500 pm.

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{kT} \times \frac{1}{R^6} \quad E_D = -\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{R^6} \quad E_L = -\frac{3}{4} \frac{E_I\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{R^6}$$

Le tableau suivant reporte les valeurs des distances de liaison (d), des moments dipolaires (μ), des polarisabilités (α) et des énergies d'ionisation (E_I) pour deux halogénures d'hydrogène HX (X= Br, I).

Molécule	d (nm)	μ (D)	α' (10^{-30} m ³)	E_I (kJ/mol)
HBr	0,141	0,80	3,61	1127
HI	0,160	0,42	5,45	1002

- 1) Calculer pour chaque espèce le pourcentage de caractère ionique de la liaison H-X. **(1 pt)**

Le pourcentage de caractère ionique est donné par l'expression suivante :

$$\delta = \frac{\mu}{ed} \times 100$$

HBr 11,8 %
HI 5,5 %

2) Calculer (en J/mol) la valeur de E_K , E_D et E_L pour les trois molécules. **(2 pt : 0,33 pt par valeur)**

Molécule	E_K	E_D	E_L
HBr	-27,89	-17,80	-704,98
HI	-2,12	-7,41	-1428,57

3) Commenter la variation de chacune de ces énergies entre HBr et HI. **(1 pt)**

E_K diminue fortement (d'un facteur 13,2) en raison de la diminution du dipôle permanent. E_D diminue moins fortement que E_K (d'un facteur 2,4) car la diminution du dipôle permanent est en partie compensée par l'augmentation de la polarisabilité. E_L augmente d'un facteur 2 malgré la diminution de E_I en raison de l'augmentation de la polarisabilité.

Exercice 5. Combustion du propane (5 pt)

1) On considère une bouteille de 10 L contenant 7 kg de propane C_3H_8 sous forme liquide. En considérant que propane gazeux se comporte comme un gaz parfait, quel volume de gaz cette bouteille peut-elle libérer à 25°C sous une pression de 1 atm ? **(1 pt)**

$$n_{C_3H_8} = \frac{m_{C_3H_8}}{M_{C_3H_8}} = \frac{7000}{3 \times 12 + 8} = \frac{7000}{44} = 159,1 \text{ mol}$$

$$V_{C_3H_8} = \frac{n_{C_3H_8} RT}{P} = \frac{159 \times 8,314 \times (25 + 273,16)}{1,013 \cdot 10^5} = 3,893 \text{ m}^3 = 3893 \text{ L}$$

2) Calculer (en g/L) la masse volumique du propane gazeux. **(0,5 pt)**

$$\rho_{C_3H_8} = \frac{m_{C_3H_8}}{V_{C_3H_8}} = \frac{n_{C_3H_8} M_{C_3H_8}}{V_{C_3H_8}} = \frac{7000}{3893} = 1,798 \text{ g/L}$$

3) En considérant que l'air est composé à 80% de diazote et à 20% de dioxygène, le gaz de propane est-il plus ou moins dense que l'air ? **(1 pt)**

$$\bar{M}_{air} = 0,2 \times 32 + 0,8 \times 28 = 29 \text{ g/mol}$$

Dans les mêmes conditions de température et de pression, les masses volumiques du propane et de l'air s'expriment :

$$\rho_{C_3H_8} = \frac{n_{C_3H_8} M_{C_3H_8}}{V} = \frac{PM_{C_3H_8}}{RT}$$

$$\rho_{air} = \frac{P\bar{M}_{air}}{RT}$$

La densité du propane est définie par rapport à l'air :

$$d = \frac{\rho_{C_3H_8}}{\rho_{air}} = \frac{M_{C_3H_8}}{M_{air}} = \frac{44}{29} = 1,517$$

Le propane est donc plus dense que l'air.

4) La combustion à 25°C et sous une pression de 1 atm du propane gazeux en présence de dioxygène produit du dioxyde de carbone et de l'eau. Ecrire et équilibrer la réaction de combustion. **(0,5 pt)**



5) Quel est le volume d'air nécessaire à la combustion totale du volume de propane contenu dans la bouteille ? **(1 pt)**

Nombre de moles d'oxygène nécessaire :

$$n_{O_2} = 5n_{C_3H_8} = 5 \times 159,1 = 795,5 \text{ mol}$$

Volume d'oxygène nécessaire :

$$V_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{P} = \frac{795,5 \times 8,314 \times (25 + 273,16)}{1,013 \cdot 10^5} = 19,47 \text{ m}^3$$

Etant donné que l'air contient seulement 20% d'oxygène, le volume d'air nécessaire est :

$$V_{air} = 5V_{O_2} = 97,35 \text{ m}^3$$

6) Quelle masse d'eau obtient-on en faisant brûler totalement 1 L de propane gazeux ? **(1 pt)**

Nombre de moles de propane consommées pour 1 L :

$$n_{C_3H_8} = \frac{PV_{C_3H_8}}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 10^{-3}}{8,314 \times (25 + 273,16)} = 0,041 \text{ mol}$$

Nombre de moles d'eau formées :

$$n_{H_2O} = 4n_{C_3H_8} = 0,164 \text{ mol}$$

Masse d'eau formée :

$$m_{H_2O} = n_{H_2O}M_{H_2O} = 0,164 \times (16 + 2) = 2,95 \text{ g}$$

Exercice 6. Structure cristalline du molybdène (2 pt)

Le molybdène Mo ($M = 95,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) cristallise dans un réseau cubique centré dont le paramètre maille a est égal à 314,7 pm.

1) Calculer le nombre d'atomes Z par maille. **(0,5 pt)**

$$Z = 2$$

2) Calculer la masse volumique ρ du molybdène en g.cm^{-3} . **(0,5 pt)**

$$\rho = \frac{ZM}{a^3 N_A} = \frac{2 \times 95,96}{(314,7 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 10,22 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 = 10,22 \text{ g/cm}^3$$

3) Déterminer la relation liant le rayon de l'atome R et le paramètre maille a . En déduire la valeur de R . **(0,5 pt)**

Dans le réseau cubique centré les atomes sont tangents le long de la grande diagonale de la maille, d'où :

$$R = \frac{\sqrt{3}a}{4} = 136 \text{ pm}$$

4) Donner l'expression et calculer la compacité de la structure cubique centrée. **(0,5 pt)**

$$C = \frac{4\pi R^3 Z}{3a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0,68$$