

Exercice 1. Fluorures d'iode (6 points)

1) [1 point] Sachant que l'iode est un halogène de la 5^{ème} période de la classification périodique, établir sa structure électronique de valence.



2) On considère la série de molécules et d'ions suivants :



Pour chacune de ces espèces : [1 point par molécule, -0,25 par erreur]

- Ecrire la structure de Lewis.
- Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome d'iode en utilisant la nomenclature VSEPR.
- Schématiser la figure de répulsion.
- Donner la géométrie de la molécule et la valeur attendue des angles de liaison F-I-F.
- Indiquer l'état d'hybridation de l'atome d'iode.

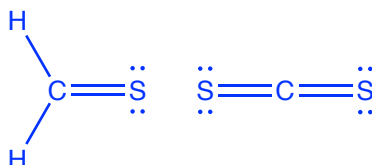
	IF_2^-	IF_3	IF_4^-	IF_5	IF_6^+
Lewis (les doublets non liants des fluors ne sont pas représentés)					
VSEPR	AX_2E_3	AX_3E_2	AX_4E_2	AX_5E	AX_6
Figure de répulsion					
	Bipyramide trigonale	Bipyramide trigonale	Octaèdre	Octaèdre	Octaèdre

Géométrie et angles	Linéaire (180°)	En T (90°)	Plan carré (90°)	Pyramide à base carrée (90°)	Octaèdre (90°)
Hybridation	sp^3d	sp^3d	sp^3d^2	sp^3d^2	sp^3d^2

Exercice 2. Orbitales hybrides (5 points)

On considère les molécules H_2CS et CS_2 , dans lesquelles le carbone est en position centrale.

1) [1 point] Ecrire la structure de Lewis de ces deux molécules.

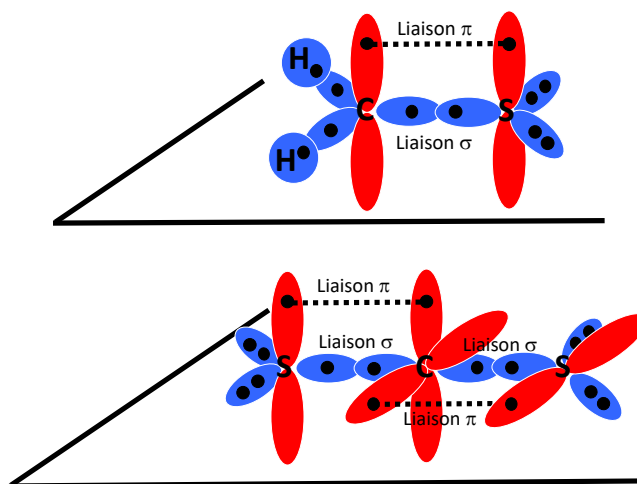


2) [1 point] En utilisant la nomenclature VSEPR, donner la structure de l'environnement électronique des atomes de carbone et de soufre. En déduire leur état d'hybridation.

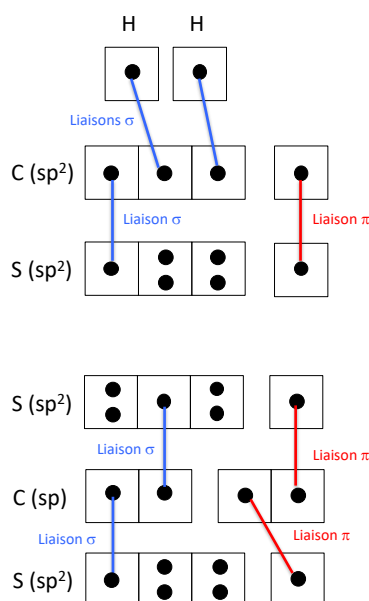
H_2CS : C = AX_3 (hybridation sp^2) et S = AXE_2 (hybridation sp^2)

CS_2 : C = AX_2 (hybridation sp) et S = AXE_2 (hybridation sp^2)

3) [2 points] Pour les deux molécules, représenter schématiquement les orbitales atomiques hybrides et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et de type π .

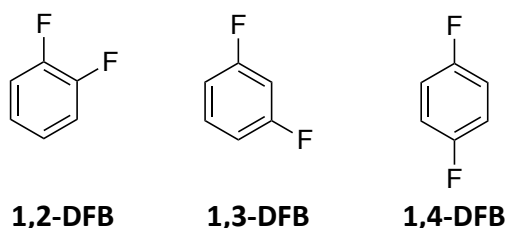


4) [1 point] Donner un schéma équivalent de la formation des liaisons dans ces deux molécules en utilisant le formalisme des cases quantiques.



Exercice 3. Moment dipolaire du difluorobenzène (5 points)

La molécule de difluorobenzène (DFB) existe sous forme de trois isomères selon la position relative des fluors sur le cycle benzénique :



1) [1 point] En supposant que tous les angles de valence sont de 120° et sans tenir compte de la polarisation des liaisons C-H, donner l'expression du dipôle total (μ_{tot}) de chaque molécule en fonction du dipôle de la liaison C-F (μ_{CF}).

$$1,2\text{-DFB} : \mu_{tot} = 2\mu_{CF}\cos(30)$$

$$1,3\text{-DFB} : \mu_{tot} = 2\mu_{CF}\cos(60)$$

$$1,4\text{-DFB} : \mu_{tot} = 0$$

2) [1 point] Pour la molécule 1,2-DFB, $\mu_{tot} = 2,682$ D. En déduire le dipôle de la liaison μ_{CF} .

$$\mu_{CF} = \frac{\mu_{tot}}{2\cos(30)} = \frac{\mu_{tot}}{\sqrt{3}} = 1,548 \text{ D}$$

3) [1 point] Sachant que dans la molécule 1,2-DFB la longueur de la liaison C-F vaut $1,352 \text{ \AA}$, calculer le pourcentage de caractère ionique de la liaison C-F.

$$\delta = \frac{\mu_{CF}}{ed} = \frac{1,548 \times 3,335 \cdot 10^{-30}}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 1,352 \cdot 10^{-10}} = 0,24$$

Liaison C-F est 24% ionique.

4) [1 point] Expliquer brièvement la nature des différentes interactions que peut développer en phase liquide une molécule de 1,2-DFB avec les molécules voisines.

- interaction de Keesom : interaction entre deux dipôles permanents
- interaction de Debye : interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit
- interactions de London : interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit

5) [1 point] La température d'ébullition du 1,2-DFB est égale à 92°C, et celle du 1,3-DBF est égale à 83°C. Justifier cette différence.

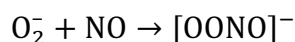
Les deux molécules sont dipolaires, elles sont donc susceptibles de développer à la fois des interactions de Keesom, Debye et London. Les interactions de type London seront très certainement similaires dans ces deux isomères qui ont une même structure plane. La différence provient des interactions de Keesom. On sait que le dipôle de la molécule 1,2-DFB est égal à 2,682 D. D'après la question 1, on peut calculer le dipôle de la molécule 1,3-DBF :

$$\mu_{tot} = 2\mu_{CF}\cos(60) = 2 \times 1,548 \times \frac{1}{2} = 1,548 \text{ D}$$

Le dipôle de 1,3-DBF étant inférieur à celui de 1,2-DFB, les interactions de Keesom seront moins importantes entre molécules 1,3-DBF qu'entre molécules 1,2-DBF. Il faudra donc fournir moins d'énergie pour porter un échantillon de 1,3-DBF liquide à ébullition.

Exercice 4. Anion peroxyinitrite (4 points)

L'anion superoxyde peut réagir avec le monoxyde d'azote pour former l'anion peroxyinitrite selon la réaction suivante :



1) [1 point] Donner le nombre d'électrons de valence de chacune des espèces impliquées dans la réaction.

O_2^- : 13 électrons (radical)

NO : 11 électrons (radical)

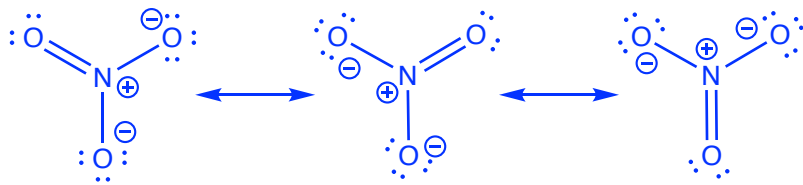
$[\text{OONO}]^-$: 24 électrons

2) [1 point] Schématiser les structures de Lewis de chacune des espèces.



3) [1 point] L'anion nitrate est un isomère de l'anion peroxyinitrite dans lequel l'azote est en position centrale. Schématiser la structure de Lewis de l'anion nitrate.

Trois formes limites existent pour l'anion nitrate :



4) [1 point] Dans l'anion peroxyinitrite, les longueurs des deux liaisons N–O sont différentes, alors qu'elles sont toutes identiques dans l'anion nitrate. Justifier cette différence.

Les trois structures de Lewis de l'anion nitrate étant équiprobables, les liaisons NO sont toutes équivalentes. Ce n'est pas le cas pour l'anion peroxyinitrite, pour lequel une seule structure de Lewis existe, faisant apparaître une liaison NO simple et une double.

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	[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	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$