

Exercice 1. Dérivés fluorures (6 points)

2 points par molécule, -0,5 par erreur

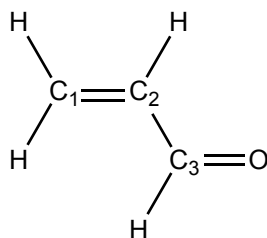
On considère la série de dérivés fluorures ClF_3 , SF_4 et BrF_5 . Pour chacune de ces molécules :

- 1) Ecrire la structure de Lewis.
- 2) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome central en utilisant la nomenclature VSEPR.
- 3) Schématiser et nommer la figure de répulsion.
- 4) Donner la géométrie de la molécule et la valeur attendue des angles de liaison.
- 5) Indiquer l'état d'hybridation de l'atome central.

Lewis	VSEPR	Fig. répulsion	Géométrie	Hybridation
	AX_3E_2	<p>Bipyramide à base triangulaire</p>	En T	sp^3d
	AX_4E	<p>Bipyramide à base triangulaire</p>	Bascule	sp^3d
	AX_5E	<p>Octaèdre</p>	Pyramide à base carrée	sp^3d^2

Exercice 2. Molécule d'acroléine (5 points)

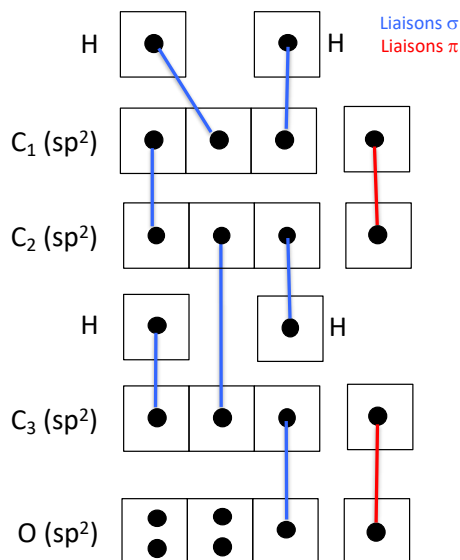
On considère la molécule d'acroléine schématisée ci-dessous.



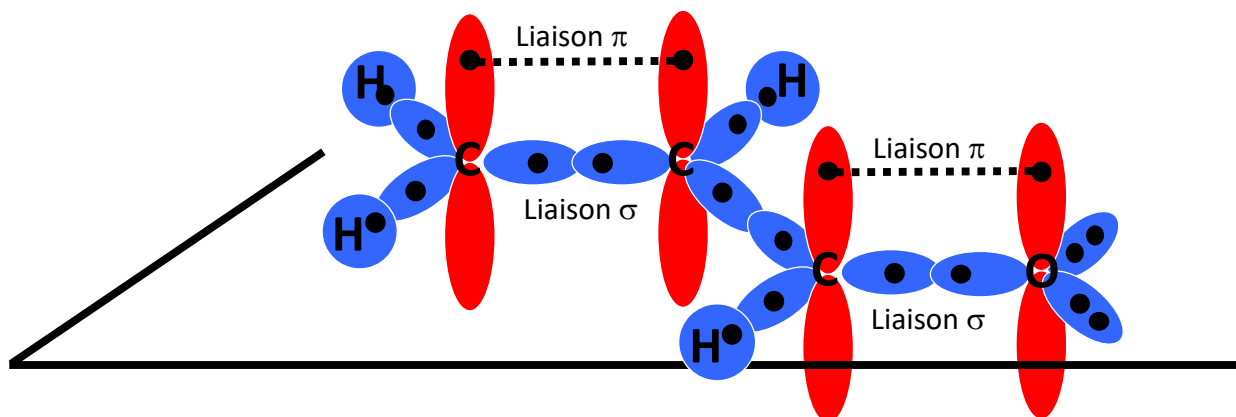
1) Donner l'état d'hybridation de chaque carbone et de l'oxygène dans cette molécule. **(1 pt)**

Les carbones et l'oxygène sont hybridés sp^2 .

2) Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les orbitales participant à la formation des liaisons de type σ et π . **(2 pt)**



3) Proposer un schéma équivalent de la formation des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques. **(2 pt)**



Exercice 3. Molécule d'acide hypofluoreux (4 points)

On considère la molécule d'acide hypofluoreux de formule chimique HOF.

1) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome d'oxygène dans la nomenclature VSEPR. (0,5 pts)

AX_2E_2

2) Donner la figure de répulsion et la géométrie de la molécule, en précisant la valeur théorique de l'angle de liaison. (0,5 pts)

Figure de répulsion : tétraèdre

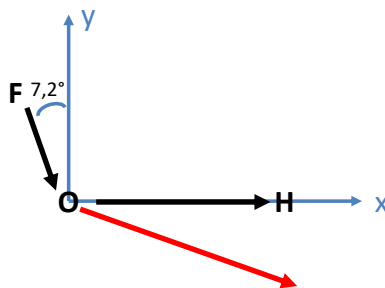
Géométrie moléculaire : coudée

Angle de liaison théorique : $109,5^\circ$

3) L'angle de liaison H-O-F est en réalité égal à $97,2^\circ$. Expliquer la différence avec l'angle de liaison théorique prévu par le modèle VSEPR. (1 pt)

La répulsion des deux doublets électroniques non liants sur l'oxygène provoque la fermeture de l'angle de liaison.

4) On donne la valeur des dipôles le long des liaisons OH et OF : $\mu_{OH} = 1,41$ D, $\mu_{OF} = 0,87$ D. Reporter sur un schéma l'orientation des dipôles de liaison ainsi que l'orientation du dipôle moléculaire total. (0,5 pt)



5) Déterminer la norme du dipôle total. (1,5 pt)

$$\vec{\mu}_{OH} = \begin{bmatrix} \mu_{OH} \\ 0 \end{bmatrix}$$

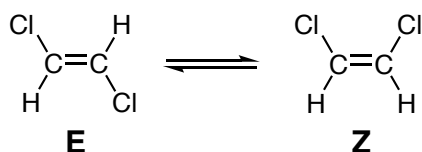
$$\vec{\mu}_{OF} = \begin{bmatrix} \mu_{OF} \sin 7,2 \\ -\mu_{OF} \cos 7,2 \end{bmatrix}$$

$$\vec{\mu}_{tot} = \begin{bmatrix} \mu_{OH} + \mu_{OF} \sin 7,2 \\ -\mu_{OF} \cos 7,2 \end{bmatrix}$$

$$\|\vec{\mu}_{tot}\| = \sqrt{(\mu_{OH} + \mu_{OF} \sin 7,2)^2 + (\mu_{OF} \cos 7,2)^2} = 1,75 \text{ D}$$

Exercice 4. Molécule de 1,2-dichloroéthène (5 points)

La molécule de dichloroéthène présente deux isomères de configuration E (*trans*) et Z (*cis*). La réaction d'isomérisation est schématisée ci-dessous.



1) Expliquer pourquoi, au besoin à l'aide d'un schéma, l'isomérisation E→Z nécessite la rupture d'une liaison covalente. (1 pt)

L'isomérisation met en jeu une rotation autour de l'axe C-C, et nécessite donc la rupture de la liaison π entre les deux atomes de carbone.

2) L'énergie d'une liaison simple entre deux atomes de carbone est égale à 344 kJ/mol ; celle d'une liaison double est égale à 615 kJ/mol. Estimer à partir de ces données l'énergie de la liaison π entre les deux atomes de carbone dans la molécule de dichloroéthène. (1 pt)

Une double liaison est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π , alors qu'une liaison simple est forcément de symétrie σ . En considérant que les énergies sont additives au sein d'une double liaison, on peut estimer l'énergie de la liaison π par :

$$E_{\pi} = E_{double} - E_{simple} = 615 - 344 = 271 \text{ kJ/mol}$$

3) On utilise une irradiation lumineuse pour provoquer l'isomérisation E→Z du dichloroéthène. Quelle longueur d'onde maximale (en nm) doit-on utiliser ? Dans quel domaine du spectre électromagnétique ce rayonnement se situe-t-il ? (1 pt)

$$E_{\pi} = \frac{hc}{\lambda} \text{ d'où } \lambda = \frac{hc}{E_{\pi}} = 441 \text{ nm}$$

Cette radiation se situe dans le domaine du visible.

4) Sachant que l'énergie thermique est égale à $k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), calculer la température T qu'il faudrait atteindre pour provoquer l'isomérisation d'une mole de dichloroéthène uniquement par voie thermique. (1 pt)

$$E_{\pi} = k_B T \text{ d'où } T = \frac{E_{\pi}}{k_B} = 32621 \text{ K}$$

5) Sachant que la température d'ébullition de la forme E est de 48°C, quelle voie (thermique ou photochimique) choisiriez-vous pour provoquer l'isomérisation ? (1 pt)

La température à atteindre pour provoquer l'isomérisation est très élevée et très largement supérieure à la température d'ébullition de la molécule. Seule la voie photochimique est possible.