

### Exercice 1. Configuration électronique et propriétés du soufre (4 points)

- 1) Ecrire la configuration électronique du soufre, et illustrer l'occupation des orbitales atomiques (OA) à l'aide du formalisme des cases quantiques.
- 2) Déterminer le nombre d'électrons de valence et le nombre d'OA de la couche de valence.
- 3) Donner les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  correspondants à chaque type d'OA de valence.
- 4) Le tableau suivant reporte l'évolution des énergies d'ionisation (EI) successives du soufre. Expliquer la brusque augmentation de EI<sub>6</sub> à EI<sub>7</sub>.

Ionisation	EI (kJ/mol)
1	1000
2	2252
3	3357
4	4556
5	7004
6	8496
7	27107

- 5) Ecrire la formule chimique de l'ion hydrogénéoïde dérivé du soufre.
- 6) Suite à une irradiation lumineuse, on observe une transition électronique de l'OA 1s vers l'OA 3s dans cet ion hydrogénéoïde. Calculer la longueur d'onde du rayonnement utilisé.
- 7) Quelle longueur d'onde doit-on utiliser pour arracher l'électron de l'hydrogénéoïde du soufre ?
- 8) Calculer l'énergie correspondante en kJ/mol.

### Exercice 2. Composés du fluor (4 points)

On considère les composés fluorés suivants : OF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, BrF<sub>3</sub> et XeF<sub>4</sub>. Les numéros atomiques de Br et Xe sont respectivement Z = 35 et Z = 54. Pour chacune des quatre molécules :

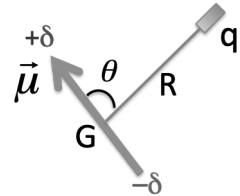
- 1) Ecrire la structure de Lewis.
- 2) Donner la structure de l'environnement électronique de l'atome central en utilisant la nomenclature VSEPR.
- 3) Schématiser et nommer la figure de répulsion.
- 4) Donner la géométrie de la molécule et la valeur attendue des angles de liaison.
- 5) Indiquer l'état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

6) Exprimer la norme du moment dipolaire total  $\mu_{tot}$  en fonction de la norme des dipôles de liaison  $\mu_L$ .

### Exercice 3. Solvatation du chlorure de calcium (4 points)

1) Le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  est un sel très soluble dans l'eau, utilisé notamment pour le salage des routes en cas de neige. Quels sont les ions formés lors de la solvatation du chlorure de calcium ? Justifier la réponse à partir de la configuration électronique des deux atomes.

L'énergie d'interaction  $V_{cd}$  entre la charge  $q$  de l'ion calcium (considérée comme ponctuelle) et le dipôle  $\mu$  d'une molécule d'eau est donnée par la relation ci-dessous, où  $R$  est la distance entre la charge  $q$  et le barycentre  $G$  des charges  $\pm\delta$  constituant le dipôle, et  $\theta$  l'angle entre l'axe du dipôle et l'axe  $qG$  (voir schéma ci-contre) :



$$V_{cd}(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q\mu\cos(\theta)}{R^2}$$

2) Schématiser, pour une distance  $R$  donnée entre l'ion calcium et une molécule d'eau, l'orientation du dipôle maximisant l'attraction avec la charge de l'ion. En déduire la valeur de l'angle  $\theta$ .

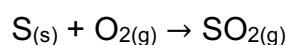
3) Le dipôle de la molécule d'eau est égal à 1,855 D. Calculer, pour l'angle obtenu à la question précédente, l'énergie d'interaction  $V_{cd}$  entre l'ion calcium et une molécule d'eau distante de  $R = 2,390 \text{ \AA}$ .

4) L'énergie d'agitation thermique des molécules à température ambiante ( $T = 300\text{K}$ ) est égale à  $kT$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann. Calculer  $kT$  et comparer à l'énergie d'interaction  $V_{cd}$  calculée à la question précédente. Que peut-on en conclure sur le comportement des molécules d'eau formant la couche de solvatation de l'ion calcium ?

5) L'énergie de solvatation de l'hydrate de calcium  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$  est égale à  $-1127,22 \text{ kJ/mol}$ . En déduire le nombre  $n$  de molécules d'eau (nombre de solvatation) constituant la première couche de solvatation de l'hydrate.

### Exercice 4. Combustion du soufre solide et formation de $\text{SO}_2$ (4 points)

On introduit une masse  $m = 0,30 \text{ g}$  de fleur de soufre (soufre pur solide) dans un creuset de combustion, placé dans un flacon de volume  $1,00 \text{ L}$  fermé hermétiquement et contenant de l'air sous une pression initiale de  $P = 1,00 \text{ bar}$ . On observe alors une combustion lente du soufre dans l'air, suivant la réaction chimique d'équation :



Les gaz sont considérés comme parfaits. On admet que l'air présent dans le flacon est constitué de 20% de dioxygène et de 80% de diazote (pourcentages molaires). Le diazote ne participe pas à la réaction. On considère que la température reste constante à  $25^\circ\text{C}$  au cours de la réaction. La masse molaire du soufre est  $M = 32,1 \text{ g/mol}$ .

- 1) Calculer les quantités de matière initiales de soufre, de dioxygène et de diazote.
- 2) Etablir un tableau d'avancement de la réaction, l'avancement étant noté  $x$ . Que peut-on dire de la quantité de matière totale de gaz au cours de la réaction ? Que peut-on en déduire sur l'évolution de la pression ?
- 3) En fin de réaction, le réactif limitant est entièrement consommé. Déterminer les fractions molaires et les pressions partielles des différents gaz présents dans l'enceinte.
- 4) En réalité, la combustion du soufre dans l'enceinte provoque une augmentation de la température, qui atteint  $30^{\circ}\text{C}$  en fin de réaction. Quelle sera alors la pression totale ?

### Exercice 5. Le bromure de césium (4 points)

Le bromure de césium CsBr est un cristal ionique dont la structure est du même type que CsCl : les ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Br}^-$  forment deux réseaux cubiques simples imbriqués de paramètre de maille  $a = 4,291 \text{ \AA}$ . Anions et cations sont en contact. Les masses molaires de Cs et Br sont respectivement égales à  $132,91 \text{ g/mol}$  et  $79,90 \text{ g/mol}$ .

- 1) Déterminer le nombre d'ions présents dans la maille et le nombre de motifs CsBr par maille.
- 2) Etablir la relation littérale permettant d'accéder à la masse volumique  $\rho$  du cristal CsBr. Calculer sa valeur en  $\text{g.cm}^{-3}$ .
- 3) Déterminer la relation entre les rayons ioniques et le paramètre de la maille. Sachant que le rayon ionique du brome est égal à  $1,820 \text{ \AA}$ , calculer le rayon ionique du césium.
- 4) Calculer la compacité du cristal CsBr.

## 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	$\epsilon_0$	$8,8542.10^{-12}$	$F.m^{-1} (= m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2)$
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	$T [°C] = (T[K] - 273.15)$