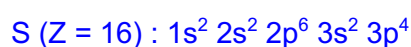


**Exercice 1. Configuration électronique et propriétés du soufre (4 points)**

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



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

6 électrons de valence

9 OA de valence

3) Donner les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  correspondants à chaque type d'OA de valence. **(0,5 pt)**

1 OA  $3s$  :  $n = 3, l = 0, m = 0$

3 OA  $3p$  :  $n = 3, l = 1, m = -1, 0, 1$

5 OA  $3d$  :  $n = 3, l = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2$

4) Le tableau suivant reporte l'évolution des énergies d'ionisation (EI) successives du soufre. Expliquer la brusque augmentation de  $EI_6$  à  $EI_7$ . **(0,5 pt)**

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

Les six premiers électrons appartiennent à la couche de valence ( $n = 3$ ). Le septième électron est un électron de cœur. Il appartient à la couche interne  $n = 2$  beaucoup plus proche du noyau et est donc beaucoup plus difficile à arracher.

5) Ecrire la formule chimique de l'ion hydrogénéoïde dérivé du soufre. **(0,5 pt)**



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. **(0,5 pt)**

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H Z^2 \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{9} \right)$$

$$\lambda = \frac{9}{8 R_H Z^2} = 4 \text{ \AA}$$

7) Quelle longueur d'onde doit-on utiliser pour arracher l'électron de l'hydrogénoïde du soufre ? **(0,5 pt)**

L'ionisation correspond à une transition  $1 \rightarrow \infty$

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

$$\lambda = \frac{1}{R_H Z^2} = 3,55 \text{ \AA}$$

8) Calculer l'énergie correspondante en kJ/mol. **(0,5 pt)**

$$EI = \frac{hc}{\lambda} N_a = 337182 \text{ kJ/mol}$$

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

On considère les composés fluorés suivants :  $\text{OF}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{BrF}_3$  et  $\text{XeF}_4$ . Les numéros atomiques de Br et Xe sont respectivement  $Z = 35$  et  $Z = 54$ . Pour chacune des quatre molécules : **(1 pt par molécule, -0,25 par erreur)**

- 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  $\mu_L$ .

	$\text{OF}_2$	$\text{SF}_4$	$\text{BrF}_3$	$\text{XeF}_4$
1)				
2)	$\text{AX}_2\text{E}_2$	$\text{AX}_4\text{E}$	$\text{AX}_3\text{E}_2$	$\text{AX}_4\text{E}_2$
3)				
4)	Geom. Coudée $\alpha = 109,5^\circ$	Bascule $\alpha = 90^\circ, 120^\circ$	Geom. En T $\alpha = 90^\circ$	Geom. Plan carrée $\alpha = 90^\circ$
5)	$sp^3$	$sp^3d$	$sp^3d$	$sp^3d^2$
6)	$\mu = 2\mu_L \cos(54,75)$	$\mu = 2\mu_L \cos(60)$	$\mu = \mu_L$	$\mu = 0$

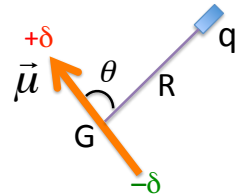
### Exercice 3. Solvation du chlorure de calcium (4 points)

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 solvation du chlorure de calcium ? Justifier la réponse à partir de la configuration électronique des deux atomes. (0,5 pt)

Ca = alcalino-terreux  $4s^2$ . Perte des 2 électrons de valence  $\rightarrow \text{Ca}^{2+}$

Cl = halogène  $3s^2 3p^5$ . Gain d'un électron pour compléter sa couche de valence  $\rightarrow \text{Cl}^-$

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  $\theta$ . (0,5 pt)

$$\theta = 180^\circ$$

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  $R = 2,39 \text{ \AA}$ . (1 pt)

$$V_{cd} = -3,12 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

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 solvation de l'ion calcium ? (1 pt)

$kT = 4,14 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . L'interaction ion-dipôle est très supérieure (d'un facteur  $\sim 38$ ) à  $kT$ . On peut donc en conclure que les molécules d'eau au voisinage de  $\text{Ca}^{2+}$  s'orientent et l'entourent, et ce en dépit de l'agitation thermique.

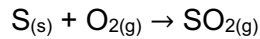
5) L'énergie de solvation de l'hydrate de calcium  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$  est égale à  $-1127,22 \text{ kJ/mol}$ . En déduire le nombre  $n$  de molécules d'eau (nombre de solvation) constituant la première couche de solvation de l'hydrate. (1 pt)

Pour un ion hydraté par  $n$  molécules d'eau :  $V = -1,87 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ .

On en déduit  $n = -1,87 \cdot 10^{-18} / -3,12 \cdot 10^{-19} = 6$

### 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°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. (1 pt)

$$n_S = \frac{m_S}{M_S} = \frac{0,3}{32,1} = 9,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2}V}{RT} = \frac{0,2PV}{RT} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{P_{N_2}V}{RT} = \frac{0,8PV}{RT} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

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 ? (1 pt)

	$S_{(s)}$	+	$O_{2(g)}$	→	$SO_{2(g)}$	$n_{tot} \text{ (gas)}$
$t_0$	$n_S$		$n_{O_2}$		0	$n_{O_2} + n_{N_2}$
$t$	$n_S - x$		$n_{O_2} - x$		$x$	$n_{O_2} + n_{N_2}$
$t_\infty$	$n_S - n_{O_2}$		0		$n_{O_2}$	$n_{O_2} + n_{N_2}$

La quantité de gaz dans l'enceinte ne varie pas, car  $n_{N_2}$  est constant et chaque mole de  $O_2$  consommée est remplacée par une mole de  $SO_2$ . La pression totale reste donc constante à  $P = 1 \text{ bar}$ .

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. (1 pt)

$$x_{O_2} = 0$$

$$P_{O_2} = 0$$

$$x_{SO_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3} + 32 \cdot 10^{-3}} = 0,2$$

$$P_{SO_2} = 0,2 \times P = 0,2 \text{ atm}$$

$$x_{N_2} = \frac{32 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3} + 32 \cdot 10^{-3}} = 0,8$$

$$P_{N_2} = 0,8 \times P = 0,8 \text{ atm}$$

4) En réalité, la combustion du soufre dans l'enceinte provoque une augmentation de la température, qui atteint 30°C en fin de réaction. Quelle sera alors la pression totale ? (1 pt)

$$P = \frac{n_{tot}RT}{V} = \frac{(n_{SO_2} + n_{N_2})RT}{V} = \frac{40 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \times (273,16 + 30)}{1 \cdot 10^{-3}}$$

$$P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,01 \text{ bar}$$

### 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  $Cs^+$  et  $Br^-$  forment deux réseaux cubiques simples imbriqués de paramètre de maille  $a$

= 4,291 Å. Anions et cations sont en contact. Les masses molaires de Cs et Br sont respectivement égales à 132,91 g/mol et 79,90 g/mol.

1) Déterminer le nombre d'ions présents dans la maille et le nombre de motifs CsBr par maille. **(1 pt)**

Cs :  $Z = 1$

Br :  $Z = 1$

Il y a donc 1 motif CsBr par maille.

2) Etablir la relation littérale permettant d'accéder à la masse volumique  $\rho$  du cristal CsBr. Calculer sa valeur en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . **(1 pt)**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{\text{Cs}} + m_{\text{Br}}}{V} = \frac{M_{\text{Cs}} + M_{\text{Br}}}{N_a V} = \frac{M_{\text{Cs}} + M_{\text{Br}}}{N_a a^3}$$

$$\rho = \frac{132,91 + 79,90}{6,02 \cdot 10^{23} \times (4,291 \cdot 10^{-8})^3} = 4,47 \text{ g/cm}^3$$

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 Å, calculer le rayon ionique du césium. **(1 pt)**

Les ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Br}^-$  sont tangents le long de la grande diagonale ( $d$ ) de la maille, avec  $d = \sqrt{3}a = 7,432 \text{ Å}$ .

$$2r_{\text{Cs}} + 2r_{\text{Br}} = d, \text{ d'où } r_{\text{Cs}} = \frac{1}{2}(d - 2r_{\text{Br}}) = 1,896 \text{ Å}$$

4) Calculer la compacité du cristal CsBr. **(1 pt)**

$$C = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi R_{\text{Cs}}^3 + \frac{4}{3}\pi R_{\text{Br}}^3\right)}{a^3} = \frac{4}{3}\pi \frac{(R_{\text{Cs}}^3 + R_{\text{Br}}^3)}{a^3} = 0,681$$