

Exercice 1 : 2 pts (Radioactivité)

L'isotope radioactif du Cobalt ${}_{27}^{60}\text{Co}$ se désintègre en émettant un rayonnement β^- .

A l'instant initial, son activité est de $7,805 \cdot 10^6$ Ci. Au bout de deux années, elle est de $6 \cdot 10^6$ Ci.

1°) Ecrire la réaction de désintégration nucléaire, en précisant la constitution du noyau formé

2°) Déterminer la constante radioactive λ du Cobalt.

3°) Calculer la masse de Cobalt, non désintégrée, au bout de deux ans d'activité.

Données : 1 année = 365 jours

Masse du Cobalt ${}_{27}^{60}\text{Co} = 59,934$

Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$

1 Ci (Curie) = $3,7 \cdot 10^{10}$ d.p.s

Exercice 2 : 5 pts (Théorie de Bohr et principe de Heisenberg)

Une radiation, de longueur d'onde $\lambda = 5,7 \cdot 10^{-9}$ m, provoque l'ionisation d'un ion hydrogénoïde initialement à l'état fondamental.

1°) Calculer l'énergie d'ionisation de cet ion (en Joules puis en électron-Volt)

2°) Déduire la valeur de son numéro atomique Z ainsi que la charge portée par cet ion.

3°) Calculer la valeur du rayon de l'orbite électronique de cet ion pris dans son premier état excité.

4°) Calculer la vitesse de l'électron sur cette même orbite.

5°) Calculer l'incertitude sur la valeur du rayon (position) sachant que l'incertitude relative sur la vitesse ($\Delta v/v$) est de 0.1% ; commenter le résultat.

Données :

Rayon de la première orbite de Bohr, $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$

Vitesse de la lumière dans le vide, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Constante de Planck, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Energie électronique à l'état fondamental de H : $E_1^H = -13,6 \text{ eV}$.

Masse de l'électron, $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$

Exercice 3 : 9 pts (Structure électronique, géométrie et moment dipolaire)

Considérons les éléments chimiques suivants : ${}_8\text{O}$; ${}_{15}\text{P}$; ${}_{16}\text{S}$; ${}_{17}\text{Cl}$ et ${}_{24}\text{Cr}$

1°) Donner pour chacun de ces éléments : la configuration électronique à l'état fondamental puis en déduire la période, le groupe et le sous groupe.

2°) En utilisant la théorie classique (Lewis et Gillespie dite VSEPR) et la théorie de l'hybridation, **donner dans un tableau:**

a) la structure de Lewis des 5 espèces chimiques ci-dessous et dont l'atome central est souligné.

b) la représentation de l'arrangement spatial des paires électroniques de la couche de valence (figure de répulsion) autour de l'atome central, la représentation de la géométrie des 5 espèces et l'état d'hybridation de l'atome central.

Espèces : OCl₂ ; COCl₂ ; NSCl ; COS et ClO₂⁻

3°) Le moment dipolaire de la liaison Cl-S dans la molécule SCl₂ vaut $1,24 \cdot 10^{-30}$ C.m. Sachant que la valeur de l'angle Cl - S - Cl est de 110° et que la longueur de la liaison Cl - S a pour valeur 1,35 Å

a) représenter les moments dipolaires des liaisons Cl - S ainsi que celui de la molécule

b) calculer, en C.m et en Debye, la valeur du moment dipolaire de la molécule SCl₂

c) déterminer le pourcentage du caractère ionique partiel de la liaison Cl - S.

Données : $1D$ (Debye) = $3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m ; ${}_7\text{N}$; ${}_6\text{C}$

Exercice 4 : 4 pts (Théorie des Orbitales Moléculaires)

Considérons le système chimique diatomique ClO

1°) Sachant que la différence d'énergie ΔE_{s-p} est grande, représenter le diagramme énergétique de ClO puis donner sa configuration électronique.

2°) Déterminer, à partir du diagramme énergétique :

a) l'ordre de liaison.

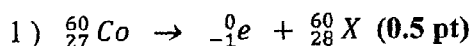
b) la nature de chaque liaison ainsi que le nombre de doublets non liants.

c) la formule développée de ClO.

d) la propriété magnétique de ClO

3°) Comparer, en justifiant, les énergies de dissociation et les distances interatomiques des espèces chimiques suivantes : ClO⁻, ClO et ClO⁺

Exercice 1 (2 points)



Le noyau de l'élément formé ${}_{28}^{60}\text{X}$ contient 28 protons et 32 neutrons (0.5 pt)

2) $N_t = N_0 \exp(-\lambda t) \rightarrow A_t = A_0 \exp(-\lambda t) \rightarrow \lambda t = \ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) \rightarrow \lambda = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = 4,17 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ (0.5 pt)

3) $\frac{A_t}{\lambda} = N_t = 5,3237 \cdot 10^{13} \text{ noyaux} \rightarrow m = \frac{M \cdot N_t}{N} = 5,2975 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ (0.5 pt)

Exercice 2 (5 points)

1) Energie d'ionisation $E_i = \frac{hc}{\lambda} = 3,4842 \cdot 10^{-17} \text{ J}$ (0.5 pt) = 217,763 eV (0.5 pt)

2) $E_i = E_1 - E_\infty = -E_H \frac{Z^2}{n^2} = 13,6 Z^2 \text{ (eV)} = 217,763 \text{ eV} \rightarrow Z = 4$ (0.5 pt) et $n = 3 + 1$ (0.25 pt)

3) 1er état excité $\rightarrow n = 2$ (0.5 pt), on a : $r = a_0 \frac{n^2}{Z}$ (0.5 pt) = $0,53 \frac{2^2}{4} = 0,53 \text{ \AA}$ (0.25 pt)

4) Postulat de Bohr: $mvr = nh/2\pi$ (0.5 pt) $\rightarrow v = 4370 \text{ km/s}$ (0.5 pt)

5) $\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$ (0.25 pt) $\rightarrow m \cdot \Delta v \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \rightarrow \Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v} \rightarrow \Delta x \geq 265 \text{ \AA}$ (0.25 pt)

ou alors $\Delta p \cdot \Delta x \geq h \rightarrow \Delta x \geq 1664,6 \text{ \AA}$

Conclusion : La vitesse est connue avec une bonne précision alors que la position ne l'est pas; ce qui est en accord avec le principe d'incertitude de Heisenberg. (0.5 pt)

Exercice 3 (9 points)

1) (0.5 x 5) pts

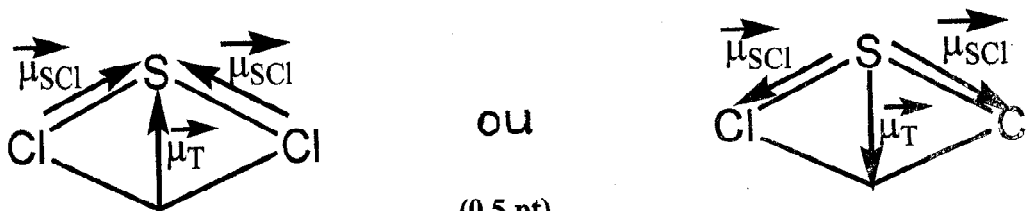
Elément	structure électronique	Période	Groupe et sous groupe
${}_8\text{O}$	$[\text{2He}]2s^2 2p^4$	2	VI _A
${}_{15}\text{P}$	$[\text{10Ne}]3s^2 3p^3$	3	V _A
${}_{16}\text{S}$	$[\text{10Ne}]3s^2 3p^4$	3	VI _A
${}_{17}\text{Cl}$	$[\text{10Ne}]3s^2 3p^5$	3	VII _A
${}_{24}\text{Cr}$	$[\text{18Ar}]4s^1 3d^5$	4	VI _B

Corrigé de l'examen final de chimie I-Lic.ST (vague 1) 2015-2016

2) a) et b)

Espèce Chimique	Lewis (0.25 x 5) pts	Arrangement spatial des paires de valence autour de l'atome central (0.25 x 5) pts	Hybridation de l'atome central (0.25 x 5) pts	Géométrie de la molécule (0.25 x 5) pts
OCl_2			sp^3	
OCCl_2			sp^2	
SNCl			sp^2	
OCS			sp	
$[\text{OCl}_2]^-$			sp^3	

AX_2E_2



3)

(0.5 pt)

$$\cos(55^\circ) = \frac{\mu_r}{2\mu_0} \rightarrow |\mu_T| = 2 |\mu_{SCl}| \cos(55^\circ) = 1,422 \cdot 10^{-30} \text{ C.m (0.5 pt)}$$

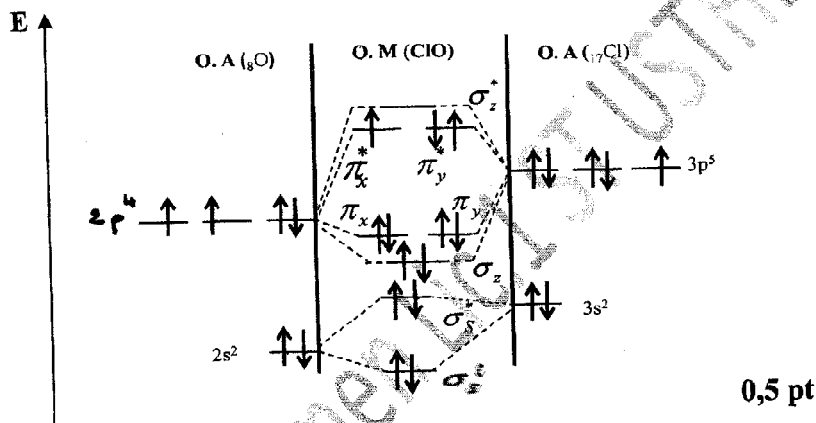
$$\text{Comme } \mu_{exp} = \delta \cdot d \rightarrow \delta = 0,09185 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{et \% ionique} = \frac{|\mu_{exp}|}{|\mu_{theo}|} \times 100 \text{ avec } |\mu_{exp}| = \mu_{SCl} \text{ (0.25 pt)}$$

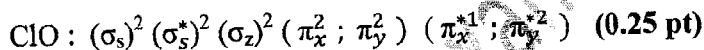
$$\text{alors \% ionique} = \frac{\delta \cdot d}{e \cdot d} \times 100 \rightarrow \% \text{ ionique} = 5,74 \% \text{ (0.25 pt)}$$

Exercice 4 (4 points)

1)



0,5 pt



2) a) $OL = \frac{\sum e^{\downarrow} - \sum e^{\uparrow}}{2} = \frac{8-5}{2} = 1,5 \text{ (0.5 pt)}$

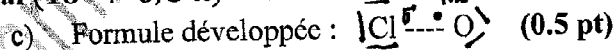
b) $OL_{\sigma} = \frac{\sum e_{\sigma}^{\downarrow} - \sum e_{\sigma}^{\uparrow}}{2} = \frac{4-2}{2} = 1 \text{ liaison de type } \sigma \text{ (0.25 pt)}$

$OL(\pi_x) = \frac{\sum e_{\pi_x}^{\downarrow} - \sum e_{\pi_x}^{\uparrow}}{2} = \frac{2-1}{2} = 0,5 \text{ liaison de type } \pi_x \text{ (0.25 pt)}$

$OL(\pi_y) = \frac{\sum e_{\pi_y}^{\downarrow} - \sum e_{\pi_y}^{\uparrow}}{2} = \frac{2-2}{2} = 0 \text{ liaison de type } \pi_y \text{ (0.25 pt)}$

$DNL = \frac{\sum e_{\text{externes}} - \sum e \text{ de liaison}}{2} = \frac{13-3}{2} = 5 \text{ nombre de DNL} = 5 \text{ (0.25 pt)}$

Au total (1 σ + 0,5 π) + 5 DNL



d) Présence d'un électron célibataire: le système chimique est paramagnétique (0.5 pt)

3) Plus l'ordre de liaison est important plus la liaison est forte et courte (0.25 pt)

composé	ordre de liaison
ClO ⁺	1
ClO	1,5
ClO ⁻	2

$E_{\text{dissociation}} \text{ClO}^+ > E_{\text{dissociation}} \text{ClO} > E_{\text{dissociation}} \text{ClO}^- \text{ (0.25 pt)}$

Distance interatomique : $d(\text{ClO}^+) < d(\text{ClO}) < d(\text{ClO}^-) \text{ (0.25 pt)}$

Exercice N°1: 1.5pts (Radioactivité)

Une source radioactive, contenant du Césium 137 ($^{137}_{55}\text{Cs}$), présente initialement une activité de $3,24 \cdot 10^{12}$ Bq. Sachant que le Césium 137 émet, lors de sa désintégration, un rayonnement β^- et que sa période radioactive est de 30,2 années :

1°/ Ecrire la réaction correspondant à sa désintégration.

2°/ Calculer la masse de l'isotope $^{137}_{55}\text{Cs}$ contenue dans la source à l'instant initial.

3°/ Déterminer le nombre de noyaux formés, après désintégration du Césium, au bout de 3 périodes.

Données : Masse de $^{137}_{55}\text{Cs} = 136,9$; $N = 6,023 \cdot 10^{23}$; $1\text{Bq (Becquerel)} = 1\text{dps}$
 $1 \text{ année} = 365 \text{ jours}$

Exercice N°2 : 4.5 pts (Théorie de Bohr)

La transition électronique à partir de l'état fondamental vers le troisième état excité d'un ion hydrogénoïde ${}_Z\text{X}^{n+}$ a mis en jeu une énergie égale à $5,1 \cdot 10^{-17}$ Joules.

1°/ Déterminer le numéro atomique Z puis en déduire la notation symbolique (${}_Z\text{X}^{n+}$) de cet ion hydrogénoïde.

2°/ Calculer le rayon de l'orbite, correspondant au 3^{ème} état excité, ainsi que la vitesse de l'électron gravitant sur cette orbite.

3°/ Quelle serait, selon l'hypothèse de De Broglie, l'onde associée à cet électron ?

4°/ Calculer la fréquence du rayonnement qui provoquerait l'ionisation de cet ion hydrogénoïde pris dans son troisième état excité.

Données : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$; $a_0 = r_1^{\text{H}} = 0,53 \text{ \AA}$; $E_1^{\text{H}} = -13,6 \text{ eV}$
 $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Exercice N°3 : 4.75 pts (Structure électronique et propriétés)

Soient les éléments chimiques suivants: ${}_{8}O$ ${}_{9}F$ ${}_{16}S$ ${}_{30}Zn$ ${}_{34}Se$

1°/ Ecrire dans un tableau : la structure électronique à l'état fondamental de ces atomes, en y précisant leur position dans le tableau périodique (période, groupe et sous groupe).

2°/ Y a-t-il parmi eux des éléments de transition et des halogènes ? Justifier

4°/ Attribuer, en justifiant, à chacun de ces éléments sa valeur d'électronégativité prise parmi les valeurs ci-dessous :

Electronégativités : 2,58 3,98 1,65 2,55 3,44

5°/ Quel ion formera préférentiellement chacun des éléments chimiques suivants :

${}_{9}F$ ${}_{30}Zn$ et ${}_{34}Se$. Justifier.

Exercice N°4 : 9.25 pts (liaison chimique)

Soient les molécules et ion dont les formules brutes sont les suivantes :



1°/ En utilisant la théorie classique (Lewis et Gillespie dite VSEPR) et la théorie de l'hybridation, **donner dans un tableau**:

- a) la structure de Lewis des 5 espèces ci-dessus et dont l'atome central est souligné.
- b) la représentation de l'arrangement spatial des paires électroniques de la couche de valence (figure de répulsion) autour de l'atome central, la représentation de la géométrie des 5 espèces et l'état d'hybridation de l'atome central (SeF_4 n'est pas concernée).

2°/ En utilisant la théorie des orbitales moléculaires (OM) :

- a) Représenter le diagramme énergétique des OM de la molécule SO , sachant que ΔE_{ns-np} est importante puis écrire sa configuration électronique.
- b) Préciser le nombre et la nature des liaisons. En déduire la formule développée de SO , en y figurant clairement les doublets non liants, puis la comparer à celle déduite de la théorie de Lewis et conclure.
- c) Ecrire la structure électronique des ions moléculaires SO^{2-} et SO^{2+}
- d) Comparer la stabilité des espèces suivantes : SO , SO^{2-} et SO^{2+}

Corrigé de l'examen final de chimie I-Lic.ST (vague 2) 2015-2016

Exercice N°1 (1,5pts)



2°/ $A_0 = \lambda N_0 \Leftrightarrow A_0 = \lambda \frac{m_0 N}{M} \Leftrightarrow m_0 = \frac{A_0 \times T \times M}{N \ln 2} \Leftrightarrow m_0 = 1,016\text{g}$ 0,5

3°/ $t = 3T \quad N_X = N_0 - N(t) \Leftrightarrow N_X = N_0 - N_0 \exp(-\lambda t) \Leftrightarrow N_X = \frac{m_0}{M} N [1 - \exp(-3 \ln 2)]$ 0,5

Nombre de noyaux de $^{137}_{56}\text{X}$ formés au bout de 3T : $N_X = 38,46 \cdot 10^{20}$ 0,25

Ou bien : $N_X = N_0 - \frac{N_0}{2^3} \Leftrightarrow N_X = 38,46 \cdot 10^{20}$ (avec $N_0 = 43,96 \cdot 10^{20}$)

Exercice N°2 (4,5 pts)

1°/ Transition électronique : $n_i = 1 \longrightarrow n_f = 4$ (3^{ème} état excité) 0,25

$\Delta E_{1-4} = E_1^H Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \Leftrightarrow Z^2 = \frac{\Delta E_{1-4}}{E_1^H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)}$ 0,5 $Z = 5 \Leftrightarrow n^+ = Z - 1 \Leftrightarrow n^+ = +4$ 2x0,25

D'où : Notation symbolique de l'hydrogénoïde : ${}_5\text{X}^{4+} = {}_5\text{B}^{4+}$ 0,25

2°/ * $r_4^X = r_1^H \frac{n^2}{Z} = a_0 \frac{n^2}{Z}$ 0,5 \Leftrightarrow Rayon de la 4^{ème} orbite de l'ion (${}_5\text{X}^{4+}$) : $r_4^X = 1,69 \text{ \AA}$ 0,25

*Quantification du moment cinétique : $m_e v_4 r_4 = n \frac{h}{2\pi} \Leftrightarrow v_4 = \frac{n h}{2\pi m_e r_4}$ 0,5 $\Leftrightarrow v_4 = 2,7 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ 0,25

3°/ Onde Broglie : $\lambda = \frac{h}{mv}$ 0,5 $\Leftrightarrow \lambda = 2,6 \cdot 10^{-10} \Leftrightarrow \lambda = 2,6 \text{ \AA}$ 0,25

4°/ Energie d'ionisation à partir de $n_i = 4$ (3^{ème} état excité) : $E_i = \Delta E_{4-\infty} = E_\infty - E_4 \Leftrightarrow$

$E_i = E_1^H Z^2 \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{4^2} \right) = h\nu \Leftrightarrow \nu = \frac{Z^2 E_1^H \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{16} \right)}{h}$ 0,5 $\Leftrightarrow \nu = 5,13 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ 0,25

Exercice N°3 (4,75 pts)

1°/ et 2°/

5 x 0,5pts

Éléments chimiques	Structure électronique	Période	Groupe	Sous-groupe
${}_8\text{O}$	$[_2\text{He}] 2s^2 2p^4$	2	VI	A
${}_9\text{F}$	$[_2\text{He}] 2s^2 2p^5$	2	VII	A
${}_{16}\text{S}$	$[_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	3	VI	A
${}_{30}\text{Zn}$	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$	4	II	B
${}_{34}\text{Se}$	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$	4	VI	A

3°/ *Pas d'éléments présentant une sous-couche « d » insaturée \Leftrightarrow Pas d'éléments de transition 0,25

* ${}_9\text{F}$ est un halogène car il appartient au groupe VII_A 0,25

Corrigé de l'examen final de chimie I-Lic.ST (vague 2) 2015-2016

4^o/ 1^{er} classement selon $n \uparrow$ (multiplicité de couches) : $n \uparrow \Rightarrow r \uparrow \Rightarrow \chi \searrow$ 0,25

$r(8O,9F) < r(16S) < r(30Zn,34Se) \Rightarrow \chi(30Zn,34Se) < \chi(16S) < \chi(8O,9F)$

2^{ème} classement : $n = \text{cste}$; $Z_{\text{eff}} \uparrow \Rightarrow F_{\text{attr}} \uparrow \Rightarrow r \searrow \Rightarrow \chi \nearrow$ 0,25

D'où : $\chi(30Zn) < \chi(34Se) < \chi(16S) < \chi(8O) < \chi(9F)$ 0,25
 $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
 1,65 2,55 2,58 3,44 3,98

5^o/ $9F \rightarrow 9F^- \equiv [10Ne]$ (ion stable car structure stable d'un gaz rare) 0,25

$30Zn \rightarrow 30Zn^{2+} \equiv [18Ar] 3d^{10}$ (ion stable car structure externe en d^{10}) 0,25

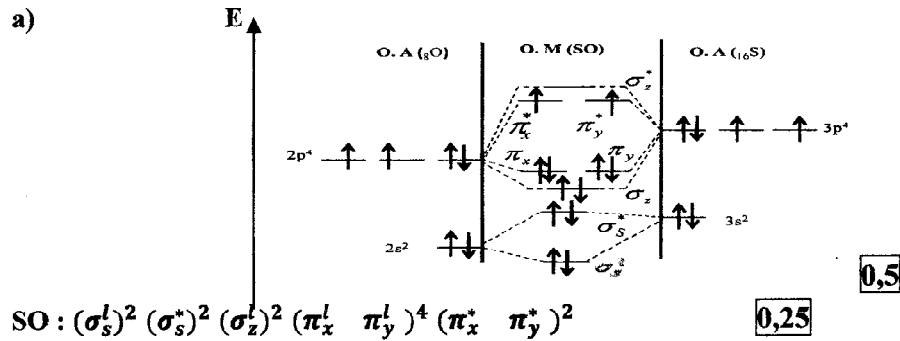
$34Se \rightarrow 34Se^{2-} \equiv [36Kr]$ (ion stable car structure stable d'un gaz rare) 0,25

Exercice N°4 (9,25 pts)

Espèce chimique	Configuration de Lewis	AX_mE_n	$m + n$	Figure de répulsion	Géométrie	Etat d'hybridation de Se
H_2SeO_4	<p>0,25</p> <p>ou</p> <p>ou</p>	AX_4	4	<p>Tétraédrique</p> <p>0,25</p>	<p>Tétraédrique</p> <p>0,25</p>	sp^3
SeO_3^{2-}	<p>0,25</p> <p>Ou</p>	AX_3E	4	<p>Tétraédrique</p> <p>0,25</p>	<p>Pyramidale</p> <p>0,25</p>	sp^3

<u>SeS₂</u>	$\langle \text{S} = \text{Se} = \text{S} \rangle$ Ou $\langle \text{S} - \text{Se} = \text{S} \rangle$ 0,25	AX_2E	3	Trigonale 0,25 	Angulaire ou coudée 0,25	sp^2 0,25
<u>SeO₃</u>	0,25 Ou Ou 	AX_3	3	Trigonale 0,25	Trigonale 0,25	sp^2 0,25
<u>SeF₄</u>	0,25 	AX_4E	5	Bipyramide à base triangulaire 0,5	En forme de Bascule Ou tétraèdre déformé 0,25	sp^3d non comptabilisé

2°/ Diagramme énergétique des OM de SO : ΔE_{s-p} importante \Leftrightarrow pas d'interaction $\sigma_s^* - \sigma_z^l$



b) *Nombre de liaisons : $OL = \frac{\sum e^l - \sum e^*}{2} = \frac{8-4}{2} = 2$ liaisons 0,25

*Nature des liaisons :

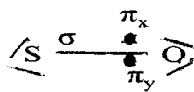
$OL_{\sigma} = \frac{\sum e^l_{\sigma} - \sum e^*_{\sigma}}{2} = \frac{4-2}{2} = 1$ liaison de type σ 0,25

$OL(\pi_x) = \frac{\sum e^l_{\pi_x} - \sum e^*_{\pi_x}}{2} = \frac{4-1}{2} = 0,5$ liaison de type π_x 0,25

$OL(\pi_y) = \frac{\sum e^l_{\pi_y} - \sum e^*_{\pi_y}}{2} = \frac{4-1}{2} = 0,5$ liaison de type π_y 0,25

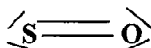
$DNL = \frac{\sum e_{\text{externes}} - \sum \text{de liaison}}{2} = \frac{12-4}{2} = 4$ doublets non liants (DNL) qu'on peut également retrouver sur le diagramme des OM 0,25

*Formule développée :



0,25

*Schéma de Lewis :



0,25

Le schéma de Lewis ne prévoit pas le paramagnétisme de la molécule SO

0,5

c) Structures électroniques :

$SO^{2-} : (\sigma_s^l)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z^l)^2 (\pi_x^l \pi_y^l)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^4$ 0,25

$SO^{2+} : (\sigma_s^l)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z^l)^2 (\pi_x^l \pi_y^l)^4$ 0,25

d) $OL_{(SO_2^+)} = \frac{\sum e^l - \sum e^*}{2} = \frac{8-2}{2} = 3$ liaisons 0,25

$OL_{(SO_2^-)} = \frac{\sum e^l - \sum e^*}{2} = \frac{8-6}{2} = 1$ liaison

Lorsque l'ordre de liaison augmente (nombre de liaisons augmente) \Leftrightarrow la distance internucléaire diminue \Leftrightarrow l'énergie de dissociation augmente \Leftrightarrow la stabilité de la molécule augmente. 0,25

D'où : Stabilité de $SO^{2+} > SO > SO^{2-}$ 0,25