

DEVOIR DE SYNTHÈSE DE CHIMIE GÉNÉRALE

1^{er} SEMESTRE

EXERCICE 1

Les valeurs des énergies d'appariement (P) ainsi que celles du dédoublement d'énergie (Δ_o) d'un certain nombre de complexes octaédriques sont données dans le tableau suivant :

Configuration	ion	P(cm ⁻¹)	Ligand	Δ_o (cm ⁻¹)
d ³	Cr ³⁺	23500	NH ₃	23000
d ⁴	Mn ³⁺	25200	F ⁻	13000
d ⁵	Fe ³⁺	29900	H ₂ O	7800
d ⁶	Co ³⁺	21000	F ⁻	13000
d ⁶	Co ³⁺	21000	NH ₃	23000

- 1) Donner la formule chimique, le nom ainsi que la nature de chaque complexe.
- 2) Calculer le moment magnétique ainsi que le spin de chaque complexe.
- 3) Donner la répartition des électrons d de chaque complexe sur les niveaux t_{2g} et e_g.
- 4) Conclure sur la nature des ligands.
- 5) Calculer l'énergie de stabilisation du champ cristallin (E_{SCC}) pour les différents complexes.

EXERCICE 2 (les deux parties A et B sont indépendantes)

A/ Le vanadium cristallise dans une structure cubique (CFC ou CC). Sa masse volumique est de 6,11 g.cm⁻³ et le paramètre de la maille a = 3,028 Å.

1. Déterminer le type d'assemblage qui permet la description du réseau (CFC ou CC).
2. Représenter en perspective la maille élémentaire de la structure de vanadium et donner les paramètres de la maille.
3. Préciser la coordinence de vanadium et déterminer en le justifiant le nombre d'atomes par maille.

4. Calculer la compacité de cette structure.

B/ Le nitrure de vanadium (VN) est un cristal ionique constitué d'un empilement d'ions monoatomiques du vanadium (V^{3+}) et d'ions monoatomiques de l'azote (N^{3-}).

1. Sachant que le rayon ionique de V^{3+} est de $0,67 \text{ \AA}$ et celui de N^{3-} est de $1,46 \text{ \AA}$, prévoir le type de structure de ce composé ionique.

2. Représenter la maille élémentaire du nitrure de vanadium.

3. Quelle est la coordinance anion / cation.

4. Déterminer en le justifiant le nombre de nitrure de vanadium par maille ($Z_{(VN)}$).

5. Connaissant le rapport $x = r^+ / r^-$ des rayons des ions constituant un réseau ionique AB, établir les limites de stabilité de cette structure.

6. Etablir l'expression de la compacité C, en fonction de x, de cette structure ionique.

7. Calculer la compacité de ce cristal.

Donnée : $M_{(V)} = 50,9 \text{ g.mol}^{-1}$

$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

EXERCICE 3 (les deux parties A et B sont indépendantes)

A/ L'acide benzoïque ($C_7H_6O_2$) est utilisé comme agent conservateur dans l'industrie alimentaire. A 25°C sous 1 bar, cette espèce est un solide.

La combustion complète de $3,762 \text{ g}$ d'acide benzoïque de masse molaire $122,12 \text{ g.mol}^{-1}$ dans un grand excès d'oxygène dégage à volume constant $99,44 \text{ kJ}$ à 25°C .

1. Ecrire l'équation de la réaction de combustion.

2. Déterminer l'avancement de la réaction quand la combustion est achevée.

3. Calculer la valeur de l'énergie interne de combustion $\Delta_{\text{comb}}U^\circ$ de l'acide benzoïque à 25°C .

4. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction considérée à 25°C . En déduire le type de la réaction.

5. a) Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'acide benzoïque

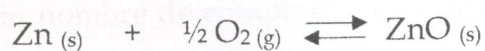
b) Calculer la valeur de l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ de l'acide benzoïque à 25°C .

Données :

$$R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

	H ₂ O (l)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ_{298 \text{ K}}$ (KJ.mol ⁻¹)	-285,84	-393,51

B/ On étudie la réaction du Zinc avec le dioxygène de l'air (en présence de N₂) selon l'équation suivante :



1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
2. La transformation est isobare et la réaction étant de plus totale et rapide, déterminer la température de flamme atteinte par le système.
3. Quelle quantité de matière de diazote (N₂) doit-on introduire pour atteindre une température de flamme de 330 K.

Données :

	Zn _(s)	O ₂ (g)	ZnO _(s)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ_{298 \text{ K}}$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-348,1	0
$C_{p,m}^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	25,4	29,4	40,3	29,3

Fin de l'énoncé