

Section: PC1

Epreuve: Chimie générale

Date: 07 Janvier 2016

Durée: 2h

**EXERCICE N°1: Diagramme Moléculaire**

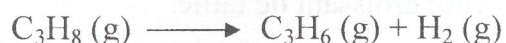
- 1- Donner les configurations électroniques de C,  $C^+$  et  $C^-$ .
- 2- Classer C,  $C^+$  et  $C^-$  par ordre croissant de taille.
- 3- Donner la meilleure structure de Lewis possible (la plus stable) de la molécule  $C_2$ .
- 4- Les orbitales moléculaires (OM) de la molécule de  $C_2$ , dans l'approximation C.L.O.A. en ne considérant que les orbitales atomiques (OA) de valence, sont en ordre croissant d'énergie:  $\sigma_{2s}$ ;  $\sigma_{2s}^*$ ;  $(\pi_x, \pi_y)$ ;  $3\sigma_z$ ;  $(\pi_x^*, \pi_y^*)$ ;  $3\sigma_z^*$ . Pourquoi le niveau  $(\pi_x, \pi_y)$  possède une énergie inférieure à celle du niveau  $3\sigma_z$  ?
- 5- Prévoir si le potentiel d'ionisation de la molécule  $C_2$  est supérieur ou inférieur à celui de l'atome de C.
- 6- Calculer l'ordre de liaison de la molécule  $C_2$ .
- 7- Proposer une structure de Lewis en accord avec la théorie des OM.
- 8- Quel type d'OM (s ou p) est responsable de la liaison chimique de la molécule  $C_2$  ?
- 9- Comparer et discuter les résultats des questions 3 et 7.
- 10- Calculer l'ordre de liaison de la molécule  $C_2^+$  et de la molécule  $C_2^-$ .
- 11- Classer les molécules  $C_2$ ,  $C_2^+$  et  $C_2^-$  par ordre croissant de longueur de liaison.

**EXERCICE N°2: Thermochimie**

A- Dans une bombe calorimétrique (système adiabatique) de capacité calorifique  $1475 \text{ J.K}^{-1}$ , on brûle 440 mg de propane gazeux  $C_3H_8$  (g), en présence de la quantité nécessaire de dioxygène. Les produits de la réaction sont  $CO_2$  gazeux et  $H_2O$  liquide. La température du calorimètre varie de  $25,6$  à  $40,6^\circ\text{C}$ . (On néglige la chaleur absorbée par les produits de la réaction).

- 1- Ecrire l'équation de la réaction de combustion de  $C_3H_8(g)$  à 298 K.
- 2- Déterminer la quantité de chaleur mise en jeu (dégagé par la réaction) lors de cette combustion.
- 3- Déterminer l'énergie interne standard de combustion de  $C_3H_8(g)$  à 298 K.
- 4- En déduire l'enthalpie standard de combustion de  $C_3H_8(g)$  à 298 K.
- 5- Définir l'enthalpie standard de formation.
- 6- Calculer l'enthalpie standard de formation de  $C_3H_8(g)$  à 298 K.

B- On considère la réaction de déshydrogénation du propane :

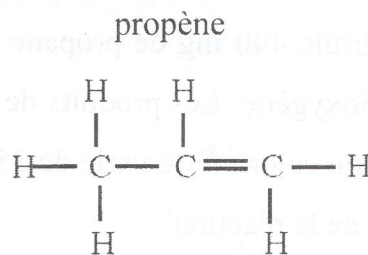
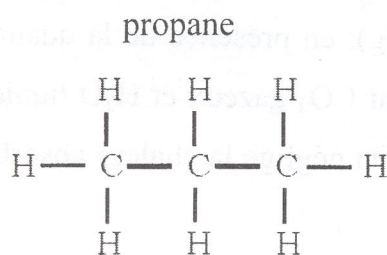


- 1- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K :
  - a- en utilisant les enthalpies de liaisons,
  - b- en utilisant les enthalpies standard de combustion des réactifs et des produits.
  - c- Comparer les deux valeurs et conclure.
- 2- Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à 385 K.

**Données :**

- Masses molaires ( $g \cdot mol^{-1}$ ) : C : 12 et H : 1
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- Enthalpies standard de formation à 298 K (en  $kJ \cdot mol^{-1}$ )  
 $\Delta_f H^\circ(CO_2, g) = - 393,51$   $\Delta_f H^\circ(H_2O, liq) = - 285,83$
- Enthalpies standard de combustion à 298 K (en  $kJ \cdot mol^{-1}$ ) :  
 $\Delta_c H^\circ(C_3H_6, g) = - 2058$   $\Delta_c H^\circ(H_2, g) = - 285,83$
- Enthalpies standard de liaison à 298 K (en  $kJ \cdot mol^{-1}$ )  
 $\Delta_l H^\circ(C-H) = - 413$   $\Delta_l H^\circ(C-C) = - 345$   
 $\Delta_l H^\circ(H-H) = - 436$   $\Delta_l H^\circ(C=C) = - 615$
- Capacités calorifiques  $c_p$  ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) :  
 $c_p(H_2, g) = 28,82$   $c_p(C_3H_8, g) = 73,5$   $c_p(C_3H_6, g) = 63,49$ .

- Formules développées:





### EXERCICE N°3: Energie réticulaire de $\text{Cr}_2\text{O}_3$

- 1- Définir l'énergie réticulaire d'un solide ionique.
- 2- Schématiser le cycle de Born-Haber permettant le calcul de l'enthalpie réticulaire de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ . (Sachant que l'état standard du chrome est solide  $\text{Cr}_{(\text{sd})}$  et l'état standard de l'oxygène est gazeux  $\text{O}_{2(\text{g})}$ ).
- 3- Donner l'expression de cette enthalpie en fonction des différentes grandeurs thermodynamiques proposées et calculer sa valeur.

#### **Données :**

- Enthalpie standard de formation :  $\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}, 0 \text{ K}) = - 1145,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpies standard de changement d'état:
  - \*Fusion du chrome solide:  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Cr}) = 16,900 \text{ kJ.mol}^{-1}$
  - \*Vaporisation du chrome liquide:  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Cr}) = 344,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de double attachement électronique à 0 K, associée à la réaction:  
$$\text{O}(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}^{2-}(\text{g}) \quad \Delta_{\text{ae}} H^\circ(\text{O}) = 638,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
- Energie de liaison :  $E_{\text{l}}(\text{O}=\text{O}) = 493,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de triple ionisation à 0 K, associée à la réaction :  
$$\text{Cr}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{g}) + 3 \text{e}^- \quad \Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Cr}) = 5135,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$