

CONCOURS BLANC 2015

PTSI – Lycée C.Coeffin

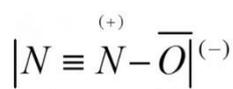
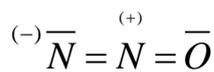
Épreuve de Chimie

Jeudi 7 mai 2015 de 15h00 à 17h00

L'usage de la calculatrice est interdit.

A.Structures électroniques

- 1). Donner les structures électroniques des atomes d'azote, N ($Z = 7$) et d'oxygène, O ($Z = 8$), dans leur état fondamental. Lequel de ces deux éléments est le plus électronégatif ?
- 2). Donner la structure de Lewis de NO_2^- , NO_2^+ , NO.
- 3). Représenter sans souci d'échelle le moment dipolaire pour chaque forme de Lewis ci-dessous. Sachant que la molécule de protoxyde d'azote N_2O , possède un moment dipolaire $\mu = 5,6 \times 10^{-31} \text{ C} \cdot \text{m}$; montrer qu'aucune des deux formes de Lewis suivantes de la molécule ne peut rendre compte à elle seule de la valeur de son moment dipolaire.



Expliquer alors pourquoi, la structure réelle de la molécule est représentée par une superposition des deux formes précédentes.

est représentée par une

Données : les longueurs des liaisons dans la molécule sont proches de 120 pm, la charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

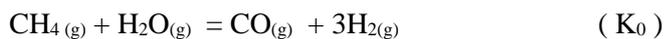
B.Cristallographie

Le tungstène (W) cristallise dans un réseau **cubique centré** de paramètre de maille a , on notera r son rayon atomique, N_A le nombre d'Avogadro et M sa masse molaire atomique.

- 1) Représenter sa maille cristallographique
- 2) Indiquer le nombre d'atomes qu'elle contient ainsi que la coordinence des atomes de cette maille. S'agit-il d'une structure compacte ?
- 3) Exprimer r en fonction de a .
- 4) Exprimer la compacité du réseau de la manière la plus simplifiée.
- 5) Exprimer la masse volumique du tungstène en fonction des données.

C. Etat final d'un système chimique

Soit la réaction de préparation industrielle du dihydrogène, dans laquelle toutes les espèces chimiques sont en phase gazeuse :



La pression est maintenue à $P_T=10\text{bar}$ et la température T est constante aussi. On a alors une constante d'équilibre $K_0=15$.

On suppose qu'initialement, les quantités de matières sont : méthane : 1 mol ; eau : 3 mol ; monoxyde de carbone : 2 mol et dihydrogène : 2 mol.

1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles de chaque constituant à l'équilibre et de P^0 la pression standard de référence ($=1\text{bar}$)

2. Exprimer le quotient de réaction à tout instant Q_r en fonction des quantités de matière à tout instant n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$, n_{CO} etc... , de P_T , P^0 et n_T le nombre total de moles gazeuses.

3. Evaluer Q_r à l'état initial. En déduire comment va évoluer le système chimique.

4. Soit un nouvel état initial constitué de seulement 1 mol de CH_4 et 1 mol de H_2O , P_T et T étant maintenues à leurs valeurs. Evaluer n_T en fonction de l'avancement final de la réaction ξ_f .

Donner l'équation permettant de calculer ξ_f (du premier degré en ξ_f^2) puis exprimer ξ_f . Le calcul donnerait $\xi_f = 0,36\text{mol}$. Commenter.

On donne : $\frac{3^3 \cdot 10^2}{4} \approx 675$; $\frac{20}{24} \approx 0,83$

CHIMIE

A.1

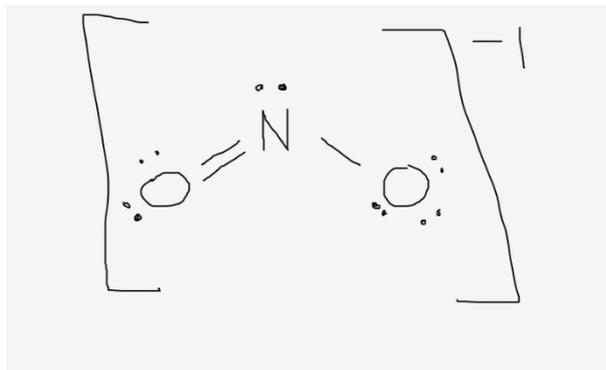
La configuration électronique de N est : $1s^2 2s^2 2p^3$, il a 5 e- de valence

La configuration électronique de O est : $1s^2 2s^2 2p^4$, il a 6 e- de valence

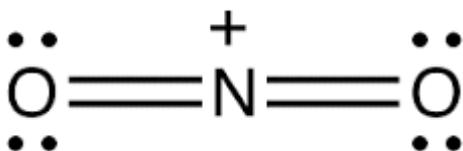
L'électronégativité de O est supérieure car elle croît sur une même période avec Z

A.2 on évalue le nb total d'e de valence puis on les répartit en doublets liants + non liants, en faisant ensorte que la règle de l'octet soit satisfaite, et en minimisant la charge fictive portée par les atomes.

* NO_2^- ne=18 dc nd=9



* NO_2^+ ne=16 dc nd=8



* NO ne=11 dc 5 doublets + un célib



3) on représente le vecteur moment dipolaire $\vec{\mu}$ pour chaque molécule (du - vers le + indiqués)

On se rend compte que les 2 vecteurs sont opposés donc il est logique que le moment dipolaire réel soit inférieur à chacun de 2 moments dipolaires des schémas proposés (par effet de moyenne), soit en module ,pour chaque molécule , on aurait le même moment dipolaire :

$\mu = q PN = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m} \approx 2 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ soit $\gg 5,6 \cdot 10^{-31}$ donc bien + grand que celui réellement mesuré. Il faut dc admettre que la structure réelle est une superposition des 2 formes décrites ici.

B.1) cf cours et exos

Structure cc

$N=2$, $iC=8$, contact entre les sphères par les grandes diagonales du cube dc $4r=a\sqrt{3}$

$C = \dots = \pi\sqrt{3} / 8$.ce n'est pas une structure compacte (ni cfc ni hc)

$$P = \frac{2M}{VN_A}$$

C.

	CH _{4(g)}	+H ₂ O _(g)	=CO _(g)	+3H _{2(g)}
EI	1	3	2	2
	1-ξ	3-ξ	2+ξ	2+3ξ
EF				

1) K° s'exprime en fonction des activités donc ici des pressions partielles des gaz à l'équilibre

$$K^\circ = \left(\frac{(p_{CO})}{P_0} \frac{(p_{H_2})}{P_0} \right)^3 \frac{1}{\left(\frac{(p_{CH_4})}{P_0} \right) \left(\frac{(p_{H_2O})}{P_0} \right)} \Big|_{\text{éq}} = \frac{(p_{CO})_{\text{éq}} (p_{H_2})_{\text{éq}}^3}{(p_{CH_4})_{\text{éq}} (p_{H_2O})_{\text{éq}}} \cdot P_0^{-2}$$

2) $Q_r = \frac{(p_{CO})}{P_0} \frac{(p_{H_2})}{P_0} \left(\frac{(p_{CH_4})}{P_0} \right) \left(\frac{(p_{H_2O})}{P_0} \right)$ les pressions partielles étant évaluées à l'instant considéré :

On applique $p_i = x_i \cdot P_T$ pour le constituant i , x_i étant sa fraction molaire dans le mélange càd $x_i = n_i / n_T = (\text{nb de moles du constituant } i) / (\text{nb total de moles gazeuses})$

Ici $n_T = 8 + 2\xi$ et P_T est la pression totale, mais elle est imposée ici par l'extérieur dc constante

$$Q_r = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{n_T} \right) \left(\frac{n_{H_2}}{n_T} \right)^3}{\left(\frac{n_{CH_4}}{n_T} \right) \left(\frac{n_{H_2O}}{n_T} \right)} \cdot P_0^{-2} = \frac{(n_{CO}) (n_{H_2})^3}{(n_{CH_4}) (n_{H_2O})} \cdot \left(\frac{P_T}{n_T P_0} \right)^2$$

Ici $= \frac{2 \cdot 2^3 \cdot 10^2}{1 \cdot 3 \cdot 8^2} = 8,3 < K^\circ$ dc évolution ultérieure dans le sens direct.

4. L'équation à résoudre est

$$K^\circ = \frac{(\xi_f) (3\xi_f)^3}{(1-\xi_f) (1-\xi_f)} \cdot \left(\frac{P_T}{n_T P_0} \right)^2 \text{ soit } \dots 675 \xi_f^2 = (1-\xi_f^2)^2 \cdot K^\circ \text{ soit } \dots \xi_f = \sqrt{\frac{\sqrt{K^\circ}}{\sqrt{675} + \sqrt{K^\circ}}} = 0,36$$

mol (on trouve bien $\xi_f < \xi_{fmax} = 1$)

