

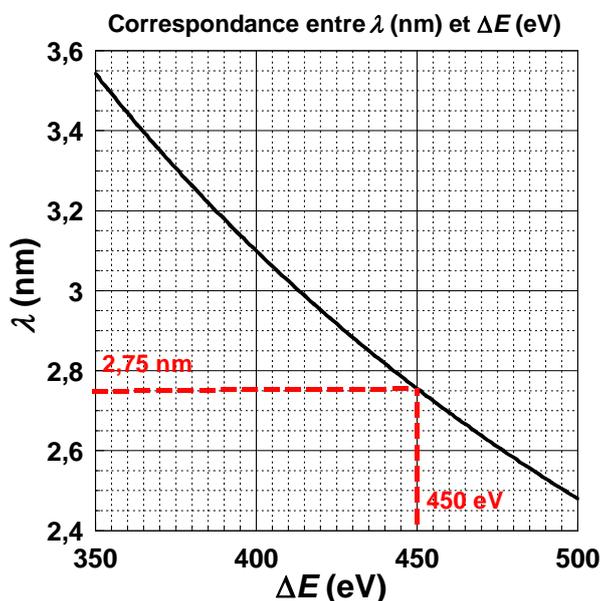
Examen de Chimie S1 PCST
Mardi 18 juin 2019
2 heures

*Toutes les réponses doivent être justifiées.
Les calculatrices, téléphones et les documents ne sont pas autorisés.
Toutes les données nécessaires sont fournies à la fin du sujet.*

Exercice 1 : Hydrogénoïde

- 1- Définir un ion hydrogénoïde. Former l'ion hydrogénoïde à partir du ${}^6\text{C}$.
- 2- Donner l'expression des niveaux d'énergie. Calculer sa valeur à l'état fondamental et pour les deux premiers états excités.
- 3- On soumet cet hydrogénoïde, pris dans son état fondamental, à trois rayonnements de longueur d'onde respective $\lambda_1 = 3,38 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 3,10 \text{ nm}$ et $\lambda_3 = 2,45 \text{ nm}$. Décrire ce qui se passe dans chacun des cas en justifiant votre réponse.

Pour établir la relation entre écart d'énergie (eV) et longueur d'onde, on pourra utiliser le graphique suivant. Par exemple une longueur d'onde λ de 2,75 nm correspondra à un ΔE de 450 eV.



Exercice 2 : Structure de Lewis et modèle de Gillespie

- 1- Donner les configurations électroniques du carbone (${}^6\text{C}$), de l'hydrogène (${}^1\text{H}$) et de l'oxygène (${}^8\text{O}$).
- 2- En utilisant le schéma des cases quantiques, donner la représentation de la couche de valence de ses trois éléments.

- 3- Donner la structure de Lewis des molécules et ions suivants : CH_4 , CH_3OH , HCHO , CO_2 et CO_3^{2-} (l'atome central étant le carbone).
- 4- En déduire la formule de Gillespie (VSEPR) de ses molécules ou ions. Représenter dans l'espace et préciser la géométrie. Donner les valeurs approximatives des angles.

Exercice 3 : Réactions Acide/base

On considère le couple acido-basique $\text{CO}_2 ; \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$.

($\text{CO}_2 ; \text{H}_2\text{O}$ pourra aussi être noté H_2CO_3)

- 1- Donner le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH.
- 2- On dissout dans un litre d'eau 0,5 mol de CO_2 . Calculer, à l'aide de la méthode de la réaction prépondérante, le pH de cette solution en précisant les hypothèses.
- 3- Vérifier l'hypothèse que l'on a effectuée.
- 4- A cette solution on ajoute 0,3 mol de NaHCO_3 (sel que l'on peut considérer comme un électrolyte fort). Calculer le pH obtenu.
- 5- Vérifier l'hypothèse que l'on a effectuée.
- 6- Comment peut-on appeler la solution préparée à la question 4 (mélange de CO_2 et de NaHCO_3) ?

Exercice 4 : Dosage

On considère une solution d'un litre d'eau dans laquelle on a dissout n_x mol de CO_2 (solution 1)

On veut déterminer précisément la quantité de CO_2 dissoute dans cette solution. On dispose pour cela d'une solution de soude NaOH (électrolyte fort) de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Proposer deux méthodes de dosage. Dans chaque cas décrire précisément le matériel utilisé. **Cette question vaut beaucoup de points dans l'exercice. Il faut détailler les réponses.**
2. Pour un dosage pH-métrique, on dose un volume précis (40,0 mL) de solution 1, on obtient un premier volume équivalent de 19,80 mL. Calculer la concentration en CO_2 de la solution 1. En déduire la valeur de x .
3. Pourra-t-on observer un deuxième point équivalent ? Si oui Donner la valeur du deuxième volume équivalent correspondant.
4. A partir de la courbe de dosage, comment pourrait-on déterminer le $\text{p}K_a$ du couple ($\text{CO}_2 ; \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$) ? Justifier.

Exercice 5 : Chimie du solide

Les calculs peuvent être donnés sous la forme de fractions.

Le chrome Cr cristallise selon une maille cubique I.

1. Dessiner la structure cristalline en 2D du chrome et déterminer le nombre d'atomes de chrome par maille qui la constitue.

2. Après avoir rappelé la définition de la coordinence, déterminer sa valeur pour le chrome. Justifier.
3. Rappeler les conditions de diffraction que doivent vérifier les indices de Miller (hkl) dans le cas des 3 différentes mailles cubiques.
4. Quels sont les indices de Miller du deuxième et quatrième plan réticulaires diffractés. Les distances d_2 et d_4 sont égales à 1,44 Å et 1,02 Å, respectivement. Quelle est la valeur du paramètre de maille a du chrome ? En déduire le rayon du chrome R_{Cr} dans cette structure.
5. Quel est le pourcentage de vide dans cette structure ?
6. Représenter la trace des plans (110) et (220) en précisant le nombre et la position des atomes de chrome rencontrés.
7. Donner le nombre et la position des sites tétraédriques dans un réseau cubique à faces centrées.

Données pour l'ensemble des exercices

- **Données numériques**

x	1	2	2,66	3	4	5	6	7	8	9	10
$\ln x$	0,0	0,7	1,0	1,1	1,4	1,6	1,8	1,95	2,1	2,2	2,3
$\log x$	0,0	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,78	0,85	0,90	0,96	1,0
\sqrt{x}	1,0	1,4=3/2	1,6=8/3	1,7=7/4	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2

- **Relation entre les logarithmes**

Pour deux nombres réels a et b strictement positifs, on a :

$$\ln(a \times b) = \ln(a) + \ln(b) \qquad \ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln(a) - \ln(b) \qquad \ln(a^n) = n \times \ln(a)$$

$$\log(a \times b) = \log(a) + \log(b) \qquad \log\left(\frac{a}{b}\right) = \log(a) - \log(b) \qquad \log(a^n) = n \times \log(a)$$

- **Nombre d'Avogadro** : $N_A = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- **Relation entre la longueur d'onde et l'écart d'énergie** : $\lambda(\text{nm}) = \frac{1240}{\Delta E(\text{eV})}$
- **Constantes d'acidité de couples acide/base à 25 °C** : $pK_A(\text{CO}_2 ; \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$
 $pK_A(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$