

EXAMEN de CHIMIE

Durée 3 heures

L'utilisation de calculatrice et de documents est strictement interdite.

Tous les appareils connectés doivent être éteints et rangés

Tout résultat non justifié ne donnera lieu à AUCUN point.

La présentation, la lisibilité, l'orthographe et la qualité de la rédaction seront pris en compte dans le barème.

Exercice I : Atomistique

- 1- Un spectre (Figure a) présente des raies colorées sur fond noir et un autre spectre (Figure b) présente des raies noires sur fond coloré. Indiquer à quels phénomènes correspondent ces deux spectres.



Figure a



Figure b

- 2- Donner le nombre de protons, de neutrons et d'électrons de l'atome de béryllium ${}^9_4\text{Be}$
- 3- Pour quelle valeur de n , l'ion ${}^9_4\text{Be}^{n+}$ est-il un hydrogénoïde ? Justifier votre réponse.
- 4- Donner l'expression de l'énergie E_n en fonction du niveau d'énergie n .
- 5- Calculer les énergies des 4 premiers niveaux de cet ion. Quel est l'état fondamental ? Quels sont les états excités ?
- 6- A partir de la relation $\lambda(\text{nm}) \approx \frac{1240}{\Delta E(\text{eV})}$, calculer les longueurs d'ondes extrêmes du spectre d'absorption de l'ion ${}^9_4\text{Be}^{n+}$. Dans quel domaine spectral se situent-elles ?

Exercice II : Structure de Lewis et modèle de VSEPR

Pour chacune des molécules (l'atome central est noté en gras) : BCl_3 ; CCl_4 ; NCl_3 ; PCl_3 ; PCl_5 ; BrCl_3

- 1- Donner la représentation de Lewis de ces molécules.
- 2- Donner une représentation schématique en trois dimensions en précisant leur formule VSEPR. Préciser la géométrie moléculaire associée en donnant une estimation des angles.
- 3- Décrire la distribution des charges qui se manifeste dans ces molécules. Représenter le moment dipolaire, s'il y a lieu ; on précisera clairement la direction et le sens de ce vecteur dipolaire. Justifier votre réponse.
- 4- Comparer les angles Cl-N-Cl et Cl-P-Cl dans les molécules NCl_3 et PCl_3 . Justifier votre réponse.

Exercice III : Réactions Acide/Base

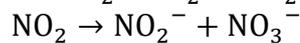
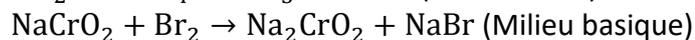
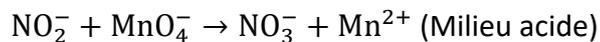
- 1- Calculer le pH d'une solution d'acide éthanóique (CH_3COOH) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On exposera toutes les hypothèses nécessaires et on fera les vérifications.

On ajoute à 50 mL de la solution précédente d'acide éthanóique, 20 mL d'acide nitrique (HNO_3) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 30 mL d'hydroxyde de sodium (NaOH) à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On précise que l'acide nitrique est un acide fort dans l'eau et l'hydroxyde de sodium une base forte dans l'eau.

- 2- Ecrire les réactions de dissolution totales dans l'eau.
- 3- Montrer qu'il se produit successivement deux réactions totales ; en déduire la composition de la solution à l'issue de ces réactions totales.
- 4- A partir de la solution équivalente obtenue, écrire les réactions acido-basiques possibles et calculer leurs constantes d'équilibre. En déduire la réaction prépondérante.
- 5- Calculer le pH de la solution en précisant les hypothèses.
- 6- Vérifier toutes les hypothèses émises pour faire ce calcul.

Exercice IV : Réactions d'Oxydoréduction

- 1- a. Donner la définition des notions suivantes : degré d'oxydation (ou nombre d'oxydation), réducteur, oxydant, réduction et oxydation.
b. Déterminer le degré d'oxydation de chacun des atomes constituant les composés suivants : N_2 , Fe_3O_4 , LiH , CH_3CHO , H_2O , I_3^- , Mn^{2+} , MoS_2 , MnO_4^- , CrO_2^- .
- 2- Equilibrer les réactions suivantes :



- 3- Etude d'une pile

On considère la pile suivante :

Le compartiment à droite (demi-pile A) se compose d'une plaque de cuivre plongée dans une solution aqueuse de Cu^{2+} à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le compartiment à gauche (demi-pile B) est constitué d'une plaque de zinc plongée dans une solution aqueuse de Zn^{2+} à la concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- a. Ecrire les demi-équations des couples oxydo-réduction mises en jeu dans cette pile.
- b. Faire un schéma représentant le fonctionnement de la pile : indiquer le sens des électrons, le sens du passage du courant, les pôles (cathode, anode).
- c. Donner l'expression du potentiel des électrodes de zinc et de cuivre plongeant dans ces 2 compartiments.
- d. Donner l'expression littérale et calculer la force électromotrice (f.é.m.) de cette pile à l'état initial.
- e. Comment évolue le potentiel des électrodes au cours de l'utilisation de la pile ? Quelle sera la valeur de la f.é.m. à l'équilibre ? En déduire l'expression de la constante d'équilibre K associée à la réaction. Calculer sa valeur numériquement.
- f. Sachant que chaque compartiment contient 100 mL de solution ; On fait débiter la pile jusqu'à ce que la concentration en Cu^{2+} soit de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Est-ce que la pile est usée ? Justifier votre réponse.

Exercice V : Chimie du Solide

- 1- Un métal M ($R_M = 1,5 \text{ \AA}$) cristallise dans un système cubique F.
 - a. Dessiner la maille en 3D.
 - b. Calculer le paramètre de maille a .
 - c. La masse volumique de ce métal est de $6,25 \text{ g.cm}^{-3}$; en déduire la nature de ce métal en s'aidant du tableau ci-dessous.
- 2- On oxyde M pour former un matériau dont la formule est MO_x . Les ions M^{n+} occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées tandis que les ions O^{2-} occupent les sites octaédriques de la maille.
 - a. Indiquer les positions occupées par les ions oxygène. Dessiner la maille de MO_x en 2D.
 - b. Calculer le nombre d'ions M^{n+} et O^{2-} dans la maille ; en déduire la formule de l'oxyde et le nombre d'oxydation du métal.
 - c. L'étude par diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) donne une valeur de $\sin \theta = 0,367$ pour le deuxième pic de diffraction. Montrer que le paramètre de maille de MO_x est égal à $4,2 \text{ \AA}$.
 - d. Donner les différentes coordinences entre les ions de MO_x (Justifier !)
 - e. Représenter la trace des plans (200) et (220). Indiquer le nombre et la nature des ions rencontrés.
 - f. Connaissant le rayon ionique de l'oxygène ($R(\text{O}^{2-}) = 1,4 \text{ \AA}$), calculer celui de l'ion M^{n+} . Existe-t-il un contact entre 2 anions ?

Données :

Extrait du tableau périodique :

Elément	B	C	N	P	Cl	Br
Z	5	6	7	15	17	35
Electronégativité	2,0	2,5	3,0	2,1	3,0	2,8

Valeurs de la constante d'acidité de couples acide/base à 25 °C

$\text{p}K_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ $\text{p}K_a$

x	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\log x$	0,0	0,30	0,48	0,60	0,70	0,78	0,85	0,90	0,96	1,0
\sqrt{x}	1,00	1,41	1,73	2,00	2,24	2,45	2,64	2,8	3,00	3,16

Valeurs des potentiels standard

$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$

Chimie du solide

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Extrait du tableau périodique

Métal	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M (g.mol^{-1})	50	52	55	56	59	60	63	65