

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) Combien y a-t-il d'orbitales atomiques (fonctions d'onde) distinctes pour la couche $n = 4$. Les nommer et préciser les nombres quantiques correspondant. Combien d'électrons peut contenir la couche $n = 4$ complètement remplie ?
- 2) La configuration électronique d'un atome d'azote ($Z = 7$) est la suivante : $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$. Cet état est-il fondamental ou excité ?
- 3) Dans la configuration précédente, donner les différentes distributions possibles des électrons dans la sous-couche $2p$ (c'est à dire représenter les électrons sur les niveaux d'énergie). Indiquer celle qui correspond au niveau énergétique le plus bas.
- 4) Donner les configurations électroniques possibles à l'état fondamental des ions ou atomes suivants : ${}_{12}\text{Mg}$ ${}_{15}\text{P}^{3-}$ ${}_{18}\text{Ar}$ ${}_{22}\text{Ti}$ ${}_{29}\text{Cu}^{2+}$
- 5) Comment varie le rayon atomique sur une période de la classification périodique (sans justification). En déduire l'évolution de l'énergie de première ionisation sur une période ?
- 6) Calculer la longueur d'onde de la raie pour $n = 5$ de la série de Balmer du spectre d'émission de l'hydrogène atomique.

Exercice II : Structure de Lewis et modèle de Gillespie

- 1) Donner la configuration électronique des atomes isolés Si, P, Cl, F, H, N, C, I et O et leur structure de Lewis.

On considère les espèces suivantes (dont l'atome central est noté en gras) :



- 2) Écrire pour chaque espèce sa structure de Lewis.
- 3) En déduire la formule de Gillespie (VSEPR). Représenter dans l'espace et préciser la géométrie. Donner les valeurs approximatives des angles.
- 4) Indiquer si ces espèces sont polaires. Justifier et représenter le moment dipolaire, s'il y a lieu, en indiquant clairement sa direction.
- 5) Attribuer pour les molécules H_2O et NH_3 les angles de liaison suivants : $104,5^\circ$, $107,3^\circ$. Expliquer et justifier votre réponse.

Exercice III : Réactions Acide/Base

On dissout $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol d'acide nitrique HNO_3 dans 10 mL d'eau.

- 1) Ecrire la réaction de dissociation totale dans l'eau.
- 2) Ecrire toutes les réactions acide/base possibles.
- 3) Calculer le pH de cette solution et vérifier les hypothèses.

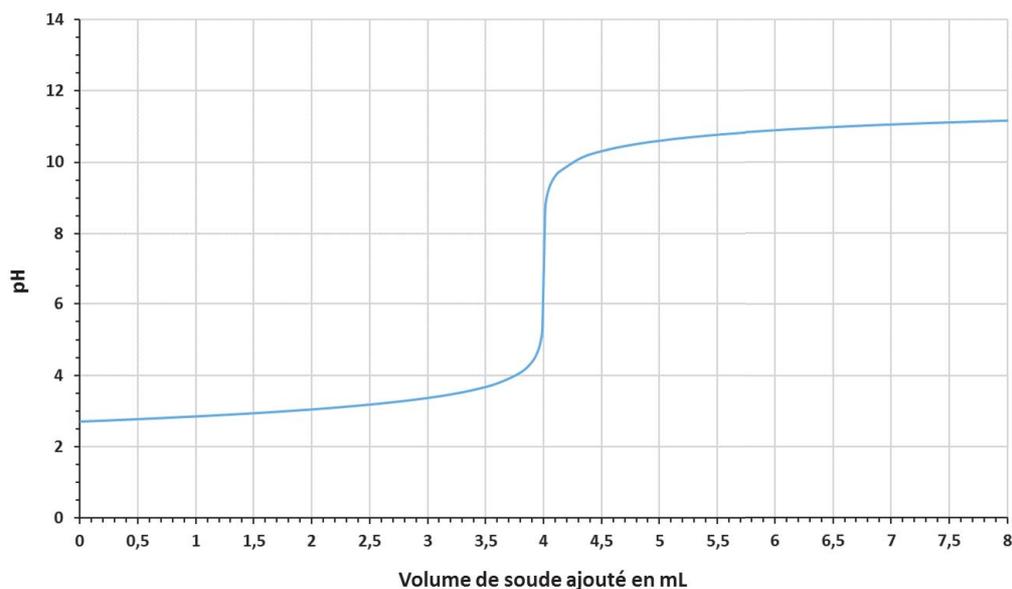
On mélange 10 mL de solution d'acide nitreux HNO_2 à $6,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et 10 mL de triéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ à $4,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- 1) Montrer que la réaction prépondérante (RP) est quantitative.
- 2) En déduire les quantités de matière des espèces présentes dans la nouvelle solution obtenue.
- 3) Pour cette nouvelle solution écrire les réactions acide/base possibles et identifier la RP.
- 4) Calculer le pH du mélange à l'équilibre et vérifier les hypothèses.

Exercice IV : Titrage d'un acide fort par une base forte

On titre par conductimétrie et pH-métrie une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de volume $V_0 = 20,0$ mL et de concentration inconnue notée C_a par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration $C_b = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, cette concentration est suffisamment élevée pour que l'effet de dilution puisse être négligé.

- 1) Donner les caractéristiques d'une réaction de titrage.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de titrage et donner la valeur de la constante d'équilibre.
- 3) Ecrire la relation d'équivalence.
- 4) A partir du graphique ci-dessous, déterminer le volume équivalent et calculer la concentration inconnue de l'acide.
- 5) Déterminer par le calcul le pH initial et le pH au point équivalent. Comparer vos résultats avec la courbe ci-dessous.
- 6) Calculer la conductivité de la solution avant l'ajout de l'hydroxyde de sodium et au point d'équivalence.
- 7) Donner l'expression de la conductivité σ en fonction du volume versé V d'hydroxyde de sodium avant le point équivalent et après le point équivalent. Donner l'allure de la courbe de titrage conductimétrique $\sigma = f(V)$.



Courbe de titrage pH-métrique de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium

Exercice V : Analyse RX du cristal Pb

Le Pb métallique, cristallisant en symétrie cubique, est analysé par diffraction des rayons X.

Différentes informations, résumées ci-dessous, sont extraites du diffractogramme obtenu :

| Pic de diffraction | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $2\theta(^{\circ})$ | 31,31 | 36,27 | 52,24 | 62,10 | 65,22 | 76,96 |
| $d(\text{Å})$ | 2,8544 | 2,4746 | 1,7496 | 1,4934 | 1,4293 | 1,2379 |
| $(d_1/d_n)^2$ | 1 | 1,334 | 2,667 | 3,650 | 3,985 | 5,326 |

- 1) De quel élément métallique s'agit-il ?
- 2) D'après le tableau, dans quel type de maille cubique cristallise le Pb ? Expliquer.
- 3) Rappeler les conditions de diffraction que doivent vérifier les indices de Miller pour les 3 mailles cubiques.
- 4) Indiquer les indices de Miller des 4 premiers plans diffractés dans le cas du Pb.
- 5) Donner la relation de Bragg pour un système cubique.
- 6) Calculer le paramètre de maille a de Pb puis exprimer le rayon du Pb (R_{Pb}) en fonction de a .
- 7) En supposant que des atomes d'oxygène s'insèrent dans tous les sites octaédriques de la maille pour former un oxyde : - quelle est la formule chimique de Pb_xO_y ? - à quelle structure de référence Pb_xO_y est-il semblable ?

Exercice VI : Cristal d'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc ZnO cristallise suivant une structure de type Blende. Les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées dont un site tétraédrique sur deux est occupé par un ion Zn^{2+} .

- 1) Donner une représentation de cette structure en 2D. Vérifier qu'elle correspond bien à la formule ZnO.
 - 2) Déterminer les différentes coordinences dans cette structure cristalline.
 - 3) Le rayon ionique de Zn^{2+} est 0,7 Å, celui de O^{2-} est 1,4 Å. Déterminer la longueur de l'arête de la maille ainsi que la masse volumique du cristal.
 - 4) Représenter la trace des plans (111) et (220) en précisant la nature, le nombre et la position des ions rencontrés (Rappel : la trace correspond à l'intersection du plan avec la maille cristalline).
-

Données :

- Relation entre la longueur d'onde et l'écart d'énergie : $\lambda(\text{nm}) = \frac{1240}{\Delta E(\text{eV})}$
- Extrait du tableau périodique :

| Élément | H | C | N | O | F | Si | P | Cl | I |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Z | 1 | 6 | 7 | 8 | 9 | 14 | 15 | 17 | 53 |
| Electronégativité | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 1,8 | 2,1 | 3,0 | 2,5 |

- Valeurs des pK

$$\text{p}K_{\text{A}}(\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 3,0 \quad \text{p}K_{\text{A}}((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+ / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}) = 11,0$$
$$\text{p}K_{\text{E}}(\text{eau à } 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 14,0$$

| 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 |

- Les conductivités molaires ioniques limites à 25°C

$$\lambda_{(\text{Na}^+)}^0 = 5,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{(\text{HO}^-)}^0 = 19,8 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)}^0 = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{(\text{Cl}^-)}^0 = 7,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

- Chimie du solide

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

$$\text{Masses molaires : } M(\text{Zn}) = 65 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$