

Devoir de vacances en chimie

Pour les concours de la filière PSI, le programme de chimie est :

- pour la première année, celui de MPSI; la chimie organique de PCSI semestre 1 est donc exclue.
- pour la seconde année, celui de PSI.

Aide à la révision :

Programme de physique et chimie avec l'application appli.qmax.fr (gratuite, sur ordinateur ou android).
Questionnaires à choix multiples conçu par des professeurs CPGE.

Le premier contrôle sera constitué de questions de physique et chimie figurant dans les devoirs de vacances de physique et chimie (deux documents). **Exprimer** signifie que l'on attend une expression littérale.

Calculer signifie que l'on attend une valeur numérique.

Toute réponse non justifiée ne conduira pas à l'attribution de points.

Énoncé de 18 questions.

Données :

Classification périodique	fournie en annexe
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Corps pur

Q. 1 Évaluer, dans les conditions atmosphériques usuelles, le volume

- a. d'une mole d'eau solide ou liquide.
- b. d'une mole d'eau gazeuse.

On attend une formule littérale puis une application numérique détaillée, convertie entre 1 et 100 dans une unité adaptée.

Q. 2 Diagramme de phase du corps pur

- a. Tracer l'allure du diagramme de phase de l'eau (abscisse température, ordonnée pression).
Affecter les trois domaines monophasés solide, liquide et gazeux. Positionner les points critique et triple.
- b. Positionner une isobare et deux points remarquables associés. Préciser leur abscisse et ordonnée.
- c. Comparer qualitativement S_{ms} , S_{ml} , S_{mg} les entropies respectives d'une mole d'eau solide, liquide ou gazeuse.
- d. Comparer qualitativement V_{ms} , V_{ml} , V_{mg} les volumes respectifs d'une mole d'eau solide, liquide ou gazeuse.
- e. Le diagramme de l'eau présente une spécificité rare : laquelle ? Justifier à l'aide du document.

Données :

Points remarquables	Pression	Température
Point critique C	218 atm	374° C
point triple Tr	0,006 atm	0,01° C

1 atm = 1,013 bar

Document

La formule de Clapeyron donne la pente de la courbe de l'équilibre chimique $A(\alpha_1) = A(\alpha_2)$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}}$$

S_{mi} est l'entropie d'une mole de A pure à la température T et la pression P dans la phase α_i .

V_{mi} est le volume d'une mole de A pure à la température T et la pression P dans la phase α_i .

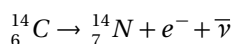
Description d'un système et évolution vers un état final

Q. 3 Combustion du carbone

- a. L'air est constitué d'environ 80% de diazote et de 20% de dioxygène. Exprimer puis calculer la masse molaire de l'air.
- b. Le charbon est ici modélisé par du carbone solide. Il réagit avec l'air pour former du dioxyde de carbone gazeux (le diazote est inerte). Écrire cette réaction dite de combustion. On note K^0 sa constante d'équilibre à la température ambiante.
- c. Le carbone et le dioxygène sont initialement en proportions stoechiométriques et évoluent sous pression atmosphérique P . On note P^0 la pression standard.
Exprimer, en fonction de la quantité de matière initiale n en carbone, l'activité chimique de chacun des quatre constituants pour un avancement réactionnel ξ .
- d. Exprimer le quotient réactionnel Q_r vu comme une fonction de ξ .
- e. Exprimer l'avancement final si la réaction est totale.
- f. Exprimer l'avancement final si l'équilibre chimique s'établit.

Évolution temporelle d'un système chimique

- Q. 4** La radioactivité est un phénomène physique naturel au cours duquel des noyaux atomiques instables se désintègrent en dégageant de l'énergie, pour se transformer en noyaux atomiques stables.
L'évolution de la concentration d'une substance radioactive suit une loi cinétique d'ordre un. On caractérise l'activité d'un atome par sa période T , temps au bout duquel la concentration initiale C_0 a été divisée par deux.
- a. Établir la loi $C(t)$ donnant la concentration en noyaux radioactifs en fonction du temps t et des paramètres T et C_0 .
 - b. Tracer $C(t)$ en positionnant C_0 et la période T (aussi appelée demi-vie).
 - c. Le carbone 14 est un isotope du carbone dont la demi-vie est 5730 ans.



Proposer un protocole pour dater un objet archéologique (animal fossilisé ou matière attachée à des restes organiques).

Document sur le modèle usuel

- (1) Le carbone naturel est composé de 99% de ${}^{12}\text{C}$, de 1% de ${}^{13}\text{C}$ et de $10^{-10}\%$ de ${}^{14}\text{C}$.
- (2) Les réservoirs de carbone sont l'atmosphère, l'océan et la biosphère.
- (3) L'atmosphère a eu dans le passé la même concentration en ${}^{14}\text{C}$ qu'aujourd'hui.
- (4) La concentration relative en ${}^{14}\text{C}$ dans la biosphère vivante est la même que dans l'atmosphère.
- (5) La mort d'un animal fait cesser l'échange entre l'animal et l'atmosphère.

Structure des entités chimiques

- Q. 5** Le fluorure de calcium, naturellement présent dans la nature, est la principale source mondiale en fluor.
- a. Déterminer le nombre d'électrons de valence du fluor et du calcium (classification fournie).
 - b. Déduire si ces éléments sont oxydant ou réducteur.
 - c. Déduire les ions stables du fluor et du calcium puis la formule du fluorure de calcium.
- Q. 6** Les accumulateurs (« batteries ») modernes des téléphones et ordinateurs portables sont constitués de lithium. L'électrolyte n'est pas aqueux.
- a. Citer deux propriétés du lithium exploitées.
 - b. Le lithium réagit vivement avec l'eau. Au contact de l'eau, la solution devient basique et un gaz est libéré. Écrire la réaction. Quelle est la nature de cette réaction?

Q. 7 Le solvant eau

- a. Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'hydrogène et de l'oxygène. Déduire leur ion stable.
- b. Écrire la formule de Lewis de la molécule d'eau (indiquer les règles utilisées).
- c. Indiquer sa géométrie en minimisant qualitativement son énergie.
Ce solvant est-il polaire? (justifier) Si oui, représenter la direction du moment dipolaire moléculaire.
- d. $H^+(aq)$ dont l'activité chimique définit le pH est un proton entouré de n molécules d'eau. Illustrer pour $n = 2$.
On représentera les liaisons hydrogènes par des pointillés.

Q. 8 Le tétrachlorométhane CCl_4 est utilisé comme solvant ou réfrigérant.

- Déterminer le nombre d'électrons de valence du carbone et du chlore.
- Écrire (en justifiant) la formule de Lewis de cette molécule.
- Représenter sa géométrie en minimisant qualitativement son énergie.
Celle molécule est-elle polaire? (justifier) Si oui, représenter le moment dipolaire.

Q. 9 Le trioxyde de soufre SO_3 est un polluant majeur de l'atmosphère terrestre.

- Déterminer le nombre d'électrons de valence du soufre et de l'oxygène.
- Écrire la formule de Lewis de cette molécule sachant que le soufre est l'atome central.
- Représenter sa géométrie en minimisant qualitativement son énergie.
Celle molécule est-elle polaire? Si oui, représenter le moment dipolaire.

Structure et propriétés physique des solides

Q. 10 Les figures de diffraction de rayons X sur le cuivre sont compatibles avec la structure cubique à face centrée et permettent de mesurer le rayon atomique du cuivre $R = 135$ pm.

- Quelle est l'ordre de grandeur de la longueur d'onde utilisée?
- Représenter une maille de cuivre. Définir puis calculer la coordinence et la compacité.
- Exprimer puis calculer la masse volumique du cuivre.

Sans calculatrice, on donnera les résultats avec 1 chiffre significatif et on prendra $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0,7$.

Q. 11 Dans le cristal solide de fluorure de calcium CaF_2 , les cations Ca^{2+} forment un réseau cubique à faces centrées et les anions F^- occupent tous les sites tétraédriques.

- Représenter avec soin la maille cristalline. Déduire la population par maille en cation et anion.

- Wikipedia indique : $\left\{ \begin{array}{l} \text{paramètre de maille : } a = 5,463 \text{ Angstrom} \\ \text{masse volumique calculée } \mu = 3,18 \text{ g/cm}^3 \end{array} \right.$

Relier la masse volumique à l'arête a du cube.

Calculer la masse volumique à partir de la donnée de a et de la classification périodique.

Votre valeur est-elle compatible avec celle de Wikipedia?

- Rappeler la masse volumique de l'eau. Ce solide coule-t-il?

Transformation chimique en solution aqueuse

Q. 12 Calcul d'un pH

On introduit $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure d'ammonium solide (électrolyte fort) dans un litre d'eau.

- Écrire la réaction de l'ion ammonium sur l'eau. Indiquer le domaine $\mathcal{D}$ de variation de l'avancement.
- Quelles sont les valeurs prises par le quotient de réaction Q_r lorsque l'avancement ξ varie dans $\mathcal{D}$?
L'équilibre chimique peut-il toujours être atteint?
- Déduire l'évolution initiale du système (sans calcul).
- Calculer le pH de la solution à l'équilibre chimique. *Donnée : $pK_a(NH_4^+(aq)/NH_3(aq)) = 9,2$*
Sans calculatrice mais avec une hypothèse simple, on donnera le résultat avec 2 chiffres significatifs.

Q. 13 Équilibres de précipitation

On introduit n_0 moles de dihydroxyde de fer solide dans un litre d'eau. Donner la composition finale (avec calculatrice).

- $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol
- $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol

Constante de solubilité à 298 K : $pK_s(Fe(OH)_2) = 15$

Q. 14 Diagramme potentiel-pH de l'eau

- Établir les équations des frontières séparant les domaines de stabilité des espèces eau, dioxygène et dihydrogène.
- Tracer le diagramme en affectant les trois domaines aux espèces précédentes.
- Écrire la réaction de dismutation de l'eau. Est-elle thermodynamiquement favorable?
- Calculer sa constante d'équilibre.
Le dihydrogène (vecteur d'énergie renouvelable) peut-il être fourni à faible coût par l'eau des océans?

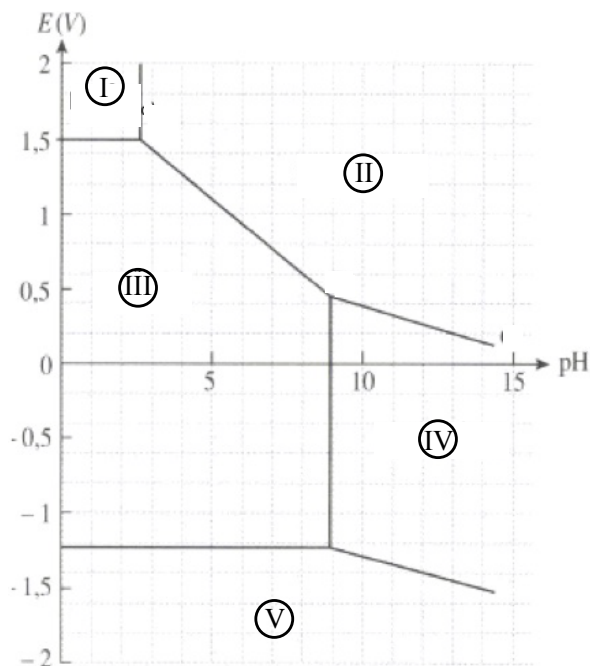
Données : Potentiels standard à 298 K :

$O_2(g)/H_2O$	1,23 V
$H_2O/H_2(g)$	0 V

 $\frac{RT}{F} \ln(10) \simeq 0,06 \text{ V}$

Convention de frontière : Un gaz prédominant est sous pression partielle de 1 bar.

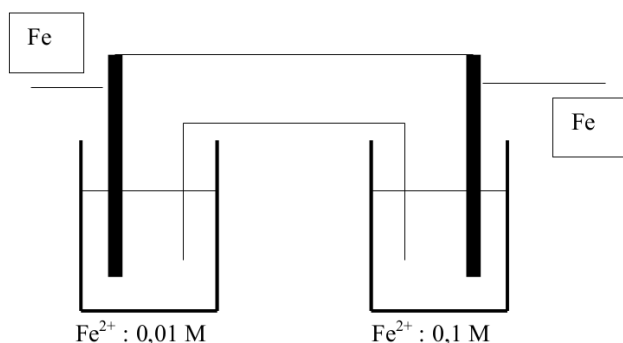
Q. 15 Diagramme potentiel-pH du manganèse



- Convention sur une frontière :
 - l'activité d'un soluté prédominant vaut C/C_0 .
 - Un gaz prédominant est sous pression partielle de 1 bar.
- Données à 298 K :
 - Concentration de tracé : $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 - Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$
 - valeur approchée $\frac{RT}{F} \ln 10 \simeq 0,06 \text{ V}$
 - Espèces mises en jeu : $Mn, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn(OH)_2, Mn(OH)_3$
- Frontière du diagramme de l'eau :
 - $-0,06 \text{ pH}$ (en volt) pour le couple $H_2O/H_2(g)$
 - $1,23 - 0,06 \text{ pH}$ (en volt) pour le couple O_2/H_2O

- a. Affecter les domaines I à V en précisant les règles utilisées.
- b. Dédire du diagramme le potentiel standard du couple $Mn^{2+}(aq)/Mn(s)$.
- c. Dédire du diagramme le produit de solubilité pK_s du dihydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2(s)$.
- d. Écrire la réaction de dismutation de l'ion Mn^{2+} .
Cette réaction est-elle favorisée thermodynamiquement? Argumenter à partir du diagramme.
- e. On verse de l'eau acidifiée sur de la poudre de manganèse. On observe un dégagement gazeux. Quel est le gaz libéré? Écrire la réaction observée.

Q. 16 Pile de concentration



Dans l'expérience de la figure ci-dessus, les volumes des deux récipients valent $V_1 = 200 \text{ mL}$ à gauche et $V_2 = 50 \text{ mL}$ à droite.

- a. Exprimer puis calculer la concentration finale en ion fer dans chaque compartiment.
- b. En déduire la quantité d'électricité Q qui a traversé le fil reliant les deux électrodes (expression puis calcul). Préciser le sens du transfert électronique.

La notation M signifie mol.L^{-1}

Q. 17 Solutions dans l'organisme humain

- Sur un axe gradué en pH , indiquer les espèces prédominantes du dioxyde de carbone aqueux.
- Calculer le pH du sang d'une personne au repos. Justifier que l'espèce CO_3^{2-} est négligeable à ce pH .
- Le sérum physiologique vendu en pharmacie contient la même proportion de sel que l'organisme humain. Pour doser l'ion chlorure dans une dosette, on utilise une réaction totale consommant 1 ion chlorure pour p ions X . À l'équivalence, on a versé un volume v_e de solution contenant c mol.L⁻¹ d'ions X . Établir la relation donnant le nombre de moles d'ions chlorure dans la dosette.
- Protocole expérimental : proposer la verrerie et faire une figure du matériel. Citer au moins trois appareils permettant de suivre un titrage. Dans quel cas peut-on se passer d'appareil de mesure?

Données

- Dissous dans l'eau, le dioxyde de carbone CO_2 peut capturer une molécule d'eau et s'écrire H_2CO_3 . C'est un diacide de constantes d'acidité $K_{a1} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ et $K_{a2} = 5,0 \cdot 10^{-11}$
- Dans le sang d'une personne au repos, les concentrations en $CO_2(aq)$ et HCO_3^- sont respectivement 2,2 et 22 mmol.L⁻¹.
- L'organisme humain est un milieu salé stabilisé à 0,9% en masse de chlorure de sodium.

Q. 18 Dosage et incertitude

Données :	Concentration de la solution de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$, notée (1)	$x_1 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$
	Incertitude-types	Solution (1) à 6% Pipette jaugée à $\pm 0,1 \text{ mL}$ Burette à $\pm 0,1 \text{ mL}$ Éprouvette à $\pm 1 \text{ mL}$

On étudie la réaction suivante, sous 1 bar, rapide et totale : $Pb^{2+}(aq) + 2MnO_4^-(aq) \rightarrow Pb(MnO_4)_2(s)$

On introduit dans un bécher :

- $v_2 = 20,0 \text{ mL}$ (pipette jaugée) de la solution contenant les ions permanganate MnO_4^- (concentration x_2 à déterminer).
- $v_0 = 80 \text{ mL}$ (éprouvette graduée) d'eau distillée.

On remplit une burette graduée avec la solution (1) puis on en verse un volume v .

- À l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer, en fonction de v , l'avancement final ξ de la réaction avant l'équivalence.
- À l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer, en fonction de v , l'avancement final ξ de la réaction après l'équivalence.
- Le volume versé à l'équivalence est $v_e = 16,0 \text{ mL}$. Exprimer puis calculer la concentration initiale x_2 en ions permanganates MnO_4^- en fonction des données ou mesures.
- Exprimer puis calculer l'incertitude-type B sur x_2 . Quelle contribution prédomine? Donner le résultat de la mesure sous la forme $Y = y \pm u(y)$

Rappel (cette donnée est une capacité exigible)

Nature de relation	Fonction mathématique	Composition des écarts-type
« coefficient »	$Y = \lambda X_1$ où λ est réel sans incertitude	$\sigma(Y) = \lambda \sigma(X_1)$
« somme »	$Y = X_1 + X_2$ (mais aussi $Y = X_1 - X_2$)	$\sigma(Y) = \sqrt{\sigma^2(X_1) + \sigma^2(X_2)}$
« produit »	$Y = X_1 X_2$ (mais aussi $Y = \frac{X_1}{X_2}$ et $Y = \frac{1}{X_1 X_2}$)	$\frac{\sigma(Y)}{ Y } = \sqrt{\left(\frac{\sigma(X_1)}{X_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(X_2)}{X_2}\right)^2}$

Tableau Périodique des Éléments

1 IA		2 IIA		3 IIIB		4 IVB		5 VB		6 VIB		7 VIIB		8 VIIIB		9 VIIIB		10 IB		11 IB		12 IIB		13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA																																																						
New Original		Métaux alcalins		Actinides		Métaux alcalino-terreux		Métaux pauvres		Non-métaux		Gaz rares		Artificiel		C		Solide		Liquide		Gaz		C		Solide		Liquide		Gaz		Artificiel																																																								
1 H Hydrogène 1.00784	2 He Hélium 4.002602	3 Li Lithium 6.941	4 Be Béryllium 9.012182	5 B Bore 10.811	6 C Carbone 12.0107	7 N Azote 14.00644	8 O Oxygène 15.9994	9 F Fluor 18.9984032	10 Ne Néon 20.1797	11 Na Sodium 22.98976928	12 Mg Magnésium 24.3050	13 Al Aluminium 26.9815385	14 Si Silicium 28.0855	15 P Phosphore 30.973761998	16 S Soufre 32.065	17 Cl Chlore 35.453	18 Ar Argon 39.948	19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titane 47.887	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chrome 51.9961	25 Mn Manganèse 54.938045	26 Fe Fer 55.8457	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Cuivre 63.546	30 Zn Zinc 65.409	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Sélénium 78.96	35 Br Brome 79.904	36 Kr Krypton 83.798	37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdène 95.94	43 Tc Technétium (98)	44 Ru Ruthénium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Argent 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Étain 118.710	51 Sb Antimoine 121.750	52 Te Tellure 127.60	53 I Iode 126.90447	54 Xe Xénon 131.293	55 Cs Césium 132.90545	56 Ba Baryum 137.327	57 to 71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantale 180.9479	74 W Tungstène 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.221	78 Pt Platine 195.078	79 Au Or 196.96655	80 Hg Mercure 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Plomb 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astaté (210)	86 Rn Radon (222)	87 Fr Francium (223)	88 to 103	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (269)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Uub Ununbium (285)	113 Uut Ununtrium (284)	114 Uuq Ununquadium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Uuh Ununhexium (292)	117 Uus Ununseptium (293)	118 Uuo Ununoctium (294)

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

57	La Lanthanum 138.9055	58	Ce Cerium 140.116	59	Pr Praseodymium 140.90765	60	Nd Neodymium 144.24	61	Pm Promethium (145)	62	Sm Samarium 150.36	63	Eu Europium 151.964	64	Gd Gadolinium 157.25	65	Tb Terbium 158.92534	66	Dy Dysprosium 162.500	67	Ho Holmium 164.93032	68	Er Erbium 167.258	69	Tm Thulium 168.93421	70	Yb Ytterbium 173.04	71	Lu Lutetium 174.967
89	Ac Actinium (227)	90	Th Thorium 232.0381	91	Pa Protactinium 231.036885	92	U Uranium 238.02891	93	Np Neptunium (237)	94	Pu Plutonium (244)	95	Am Americium (243)	96	Cm Curium (247)	97	Bk Berkelium (247)	98	Cf Californium (251)	99	Es Einsteinium (252)	100	Fm Fermium (257)	101	Md Mendelevium (258)	102	No Nobelium (259)	103	Lr Lawrencium (262)

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.