

## Devoir de vacances en chimie

Le premier contrôle sera constitué de questions de physique et chimie figurant dans cet énoncé et dans celui de physique.

### 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.

### Ce que les élèves issus de MPSI doivent apprendre en autonomie pour la PSI :

*Quantification de l'énergie et spectroscopies (UV- Visible, IR, RMN) :*

Associer un type de transition énergétique au domaine du spectre électromagnétique correspondant.

*Rayon atomique et rayon ionique :*

Interpréter l'évolution du rayon atomique dans la classification périodique en utilisant la notion qualitative de nombre de charge effectif. Interpréter la différence de valeur entre le rayon d'un atome et le rayon de ses ions.

*Liaison covalente localisée et délocalisée. Ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente :*

Identifier les écarts à la règle de l'octet. Identifier les enchaînements donnant lieu à délocalisation électronique.

Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales.

*Structure géométrique d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Méthode VSEPR :*

Représenter les structures de type  $AX_n$ , avec  $n \leq 6$ .

Prévoir ou interpréter les déformations angulaires pour les structures de type  $AX_pE_q$ , avec  $p + q = 3$  ou  $4$ .

Élaborer et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la valeur d'une constante de partage.

*Approche documentaire :*

À partir de documents autour des défauts cristallins, aborder leur nature et leurs conséquences sur les propriétés du matériau.

Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.

*Alliages de substitution et d'insertion :*

Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs. Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon caractéristiques des atomes mis en jeu.

Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée. Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies).

Déterminer la capacité d'une pile.

*Réactions de complexation :*

Constantes de formation ou de dissociation. Diagramme de prédominance en fonction de  $pL$ .

Utiliser une solution tampon de façon pertinente.

Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu une résine échangeuse d'ions.

### Ce que les élèves issus de PCSI n'ont pas nécessité de réviser pour la PSI :

*Mécanismes réactionnels :*

Actes élémentaires, molécularité. Substitutions nucléophiles. Interprétation du rôle du catalyseur.

Approximation de l'état quasi-stationnaire.

*Approche de la cinétique en réacteur ouvert*

*Structures, réactivités et transformations en chimie organique :*

Description des molécules organiques. Analyse polarimétrie et spectroscopique. Mécanismes en chimie organique.

Stratégie de synthèse en chimie organique.

## I. Description d'un système et évolution vers un état final

- Q. 1 (sans calculatrice) Tracer l'allure du diagramme de phase de l'eau. Affecter les trois domaines solide, liquide et gazeux. 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

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$$

### Document

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$s_i$  est l'entropie d'une mole de  $A$  pure à la température  $T$  et la pression  $P$  dans la phase  $\alpha_i$ .

$v_i$  est le volume d'une mole de  $A$  pure à la température  $T$  et la pression  $P$  dans la phase  $\alpha_i$ .

## II. Évolution temporelle d'un système chimique

- Q. 2 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.

- Établir la loi  $C(t)$  donnant la concentration en noyaux radioactifs en fonction du temps  $t$  et des paramètres  $T$  et  $C_0$ .
- Tracer  $C(t)$  en positionnant  $C_0$  et la période  $T$  (aussi appelée demi-vie).
- 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

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

## III. Classification périodique des éléments et électronégativité

Toute cette section est sans calculatrice.

- Q. 3 À l'aide de trois règles à rappeler, écrire la structure électronique du fer  $_{26}\text{Fe}$ . Préciser quels sont les électrons de cœur et quels sont les électrons de valence. Déduire la ligne et la colonne qu'il occupe. Prévoir les ions formés par le fer.
- Q. 4 Citer trois gaz rares. Quelle est la structure des électrons de valence du gaz rare situé sur la n-ième ligne?
- Q. 5 Citer quatre éléments halogènes. Ont-ils un caractère réducteur ou oxydant? Justifier.
- Q. 6 Citer deux alcalins. Au contact de l'eau, la solution devient basique et un gaz est libéré. Écrire leur réaction avec l'eau. Quelle est la nature de cette réaction?

## IV. Molécules et solvants

Toute cette section est sans calculatrice.

- Q. 7 Écrire la formule de Lewis du solvant eau (indiquer les règles utilisées). Indiquer sa géométrie en utilisant la méthode VSEPR. Ce solvant est-il polaire? (justifier) Si oui, représenter la direction du moment dipolaire moléculaire. Proposer une figure rendant compte de l'environnement de l'ion  $H^+(aq)$ , ion caractérisant le  $pH$  d'une solution.
- Q. 8 En chimie organique, le tétrachlorométhane est souvent employé en tant que solvant ou réfrigérant, même si son usage tend à diminuer en raison de sa forte toxicité. Écrire la formule de Lewis de ce solvant (en expliquant la méthode). Ce solvant est-il polaire? (justifier) Si oui, représenter le moment dipolaire.
- Q. 9 Le trioxyde de soufre est un polluant majeur de l'atmosphère terrestre, résultant de l'oxydation du dioxyde de soufre et notamment responsable des pluies acides. Expliquer comment on obtient la formule de Lewis de  $SO_3$ . Le soufre est-il hypervalent dans cette molécule? Indiquer sa géométrie en utilisant la méthode VSEPR. Déduire si la molécule est polaire ou non.

## V. Architecture de la matière condensée : solides cristallins

- 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 (avec calculatrice).
  - Calculer la masse volumique du cuivre (avec calculatrice).
- Données : Masse molaire du cuivre  $M = 63,55$  g.mol<sup>-1</sup>      Nombre d'Avogadro  $\mathcal{N} = 6,02.10^{23}$  mol<sup>-1</sup>
- Q. 11 Parmi les liaisons suivantes : covalentes, Van Der Waals, hydrogène, quelles sont celles qui expliquent qu'une mole d'eau sous pression atmosphérique occupe un plus grand volume à l'état solide qu'à l'état liquide? Illustrer par un schéma à l'échelle atomique.

## VI. Transformation chimique en solution aqueuse

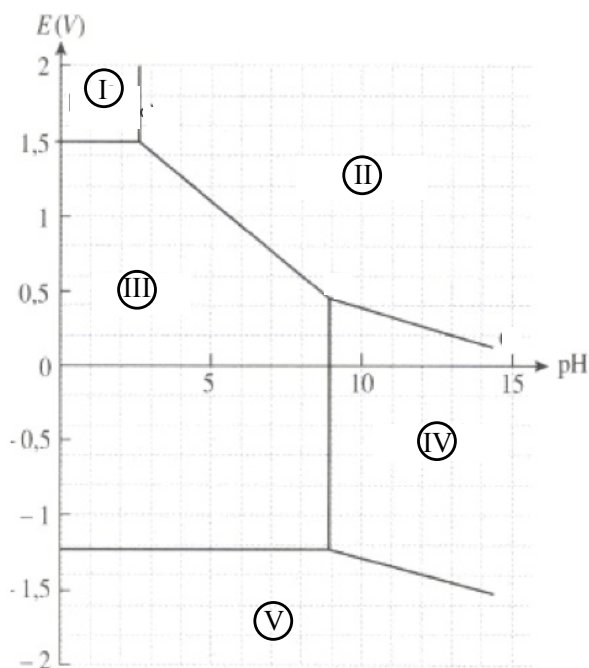
- Q. 12 **Calcul d'un pH**  
On introduit  $c = 1,0.10^{-2}$  mol de chlorure d'ammonium solide (électrolyte fort) dans un litre d'eau.
- Écrire la réaction de l'ion ammonium sur l'eau. Indiquer le domaine  $\mathcal{D}$  de variation de l'avancement.
  - Quelles sont les valeurs prises par le quotient de réaction  $Q_r$  lorsque l'avancement  $\xi$  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 :  $pK_a(NH_4^+(aq)/NH_3(aq)) = 9,2$   
*Il est possible de répondre à cette question sans calculatrice en faisant deux hypothèses (dont on vérifiera la cohérence).*
- Q. 13 **Équilibres de précipitation**  
On introduit  $c$  moles de dihydroxyde de fer solide dans un litre d'eau. Donner la composition à l'état final (avec calculatrice).
- $c = 1,0.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>
  - $c = 1,0.10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> Donnée 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.

Données : Potentiels standard à 298 K :

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

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

Q. 15 Diagramme potentiel-pH du manganèse



Données à 298 K :

- Concentration de tracé :  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$
- Potentiels standard :

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

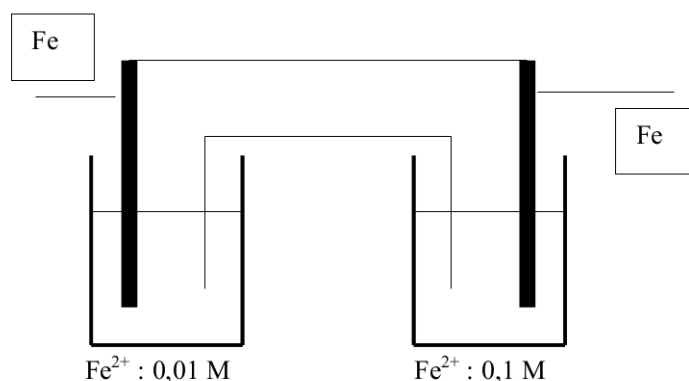
- $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$

Convention sur une frontière : l'activité d'un soluté prédominant vaut  $C/C_0$ .  
Un gaz prédominant est sous pression partielle de 1 bar.

Espèces mises en jeu :  $Mn$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_3$

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

## Q. 16 Pile de concentration



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

- Déterminer l'état final. La notation  $M$  signifie  $\text{mol.L}^{-1}$
- En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le fil reliant les deux électrodes (valeur approchée sans calculatrice).

Donnée : constante de Faraday  $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C.mol}^{-1}$

## Q. 17 Autour de l'ion chlorure (filière PSI exclusivement)

La constante de dissociation  $pK_n$  d'un complexe est associée à l'équilibre  $AL_n = AL_{n-1} + L$

- Sur un axe gradué en  $pL = -\log a(L)$  où  $L$  est le ligand chlorure  $Cl^-$  et  $a(L)$  son activité, positionner (en justifiant) les domaines de prédominance des complexes du fer III.
- L'organisme humain est un milieu salé stabilisé à 0,9% en masse de chlorure de sodium. Sous quelle forme le fer y est-il assimilé (avec calculatrice)?
- 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  $c$   $\text{mol.L}^{-1}$  d'ions  $X$ . Quelle relation donne le nombre de moles d'ions chlorure dans la dosette? (justifier)
- 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 à 298 K :

Ligand	Ion central	$pK_1$	$pK_2$
$Cl^-$	$Fe^{3+}$	0,62	0,11

$Na = 23 \text{ g.mol}^{-1}$       $Cl = 35 \text{ g.mol}^{-1}$

Convention sur une frontière : égalité des activités des espèces du fer.