

Examen de Chimie.
Vendredi 23 janvier 2004.
Durée globale de l'épreuve: trois heures.

PARTIE A : Atomistique (11 points)

Les valeurs des constantes physiques sont données en fin de sujet.

Question I (1,5 point)

1. **(0.50)** Montrer comment l'expérience de Rutherford a permis de mettre en évidence, au début du XX^e siècle l'une des caractéristiques essentielles de l'atome (on précisera bien entendu laquelle).
2. **(1)** Le projet ITER, actuellement dans les feux de l'actualité, repose sur l'utilisation de la fusion thermonucléaire contrôlée. Dans cette réaction, les deux isotopes de l'hydrogène que sont le deutérium et le tritium produisent un atome d'hélium, un neutron et libère une énergie de $3,5 \times 10^{11}$ J par gramme de combustible (soit 2×10^7 fois plus que l'énergie produite par la combustion d'un gramme de charbon). L'atome d'hélium et le neutron ainsi obtenus sont porteurs respectivement d'une énergie cinétique de $3,6 \times 10^7$ eV et de $1,4 \times 10^7$ eV.
 - a. Définir le terme d'isotope
 - b. Ecrire la réaction correspondante
 - c. Calculer la vitesse de ces neutrons fusant en dehors du milieu réactif ainsi que leur longueur d'onde associée.

Question II (2,5 points)

1. **(0.50)** L'observation de l'atmosphère solaire est réalisée principalement à partir des images obtenues en utilisant la raie à 656.3 nm de la série de Balmer produite par les atomes d'hydrogène.
 - a. Indiquer sur un schéma quels sont les niveaux n et p mis en jeu lors de cette transition
 - b. Préciser s'il s'agit d'une absorption ou d'une émission.
2. **(0.50)** Une cellule photoélectrique réagit pour une longueur d'onde maximale de 572 nm. Quelle est l'énergie (exprimée en eV) nécessaire pour extraire un électron de la photocathode ? Si l'on éclaire cette cathode avec une radiation de longueur d'onde 350 nm, quelle est la vitesse maximale des photoélectrons émis ?
3. **(0.50)** Les énergies de première ionisation des atomes de lithium et de sodium sont respectivement de 520 et 496 kJ.mol⁻¹.
 - a. Calculer les constantes d'écran σ et les rayons de ces deux atomes.
 - b. Expliquer que l'énergie d'ionisation des métaux alcalins diminue lorsque Z augmente.

- (0.50) On donne la longueur d'onde $\lambda(K\alpha_1) = 1,540 \text{ \AA}$ associée à la transition électronique $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ de l'élément cuivre et l'énergie du niveau K du cuivre $E_K = -8900 \text{ eV}$. En déduire l'énergie du niveau $2p_{3/2}$ (on prendra en compte le signe des énergies E_n ou E_K).
- (0.50) Donner le nombre d'oxydation de chaque élément dans les composés suivants : LiH, CaCO_3 , NaCaPO_4 , O_2 .

Question III (1,5 point)

- (0.25) Expliquer pourquoi la *Règle de l'Octet* ne s'applique plus nécessairement pour les éléments de la troisième période et au-delà.
- (0.75) L'ion silicate a pour formule $(\text{SiO}_4)^{m-}$, où m est un entier.
 - Déterminer la valeur de m sachant que cet ion est d'une grande stabilité.
 - Donner la représentation de Lewis de cet ion.
 - En déduire la formule chimique $\text{M}_a(\text{SiO}_4)_b$ des silicates d'aluminium ($\text{M}=\text{Al}$), de magnésium ($\text{M}=\text{Mg}$) et de potassium ($\text{M}=\text{K}$).
- (0.50) Donner la représentation de Lewis des composés suivants : N_2 , H^- , O_3 , BH_4^- .

Question IV

(2 points)

- L'étudiant ne traitera qu'une seule question au choix -

(au choix) Donner l'expression de la fonction $\psi(2p_z)$ de l'atome d'hydrogène. Décrire avec un maximum de précision la (ou les) surface(s) nodale(s). Que vaut la probabilité de trouver un électron $2p$ sur cette (ou ces) surfaces ?

(au choix) Quelle est la probabilité de présence de l'électron $1s$ d'un atome d'hydrogène dans l'état fondamental à l'intérieur d'une sphère centrée sur le noyau et de rayon $2a_0$?

$$\text{on donne : } \int x^2 e^{-bx} dx = -\frac{1}{b^3} e^{-bx} (b^2 x^2 + 2bx + 2)$$

Question V (1,5 point)

- (1) Prédire, à partir de la théorie VSEPR, la géométrie de l'ion IO_3^- en indiquant les déformations éventuelles.
- (0.50) Quelle est l'hybridation de l'atome central dans le pentafluorure de phosphore ?

Question VI (2 points)

Nous allons considérer dans ce qui suit la molécule de fluorure d'hydrogène (HF)

1. **(0.25)** Quelle est le type de la liaison dans cette molécule (covalente, ionique, métallique, ou hydrogène)
2. **(0.50)** Construire le diagramme de corrélation électronique de la molécule HF
3. **(0.25)** Donner sa configuration électronique
4. **(0.25)** Combien d'orbitales liante(s), anti-liante(s) ou non-liante(s)
5. **(0.25)** Quel est son indice de liaison (ou ordre de liaison) ? Est-il cohérent avec celui que l'on déduit de la représentation de Lewis ?
6. **(0.25)** Cette molécule est-elle diamagnétique ?
7. **(0.25)** L'ion HF^{2+} peut-il exister (justifier votre réponse) ?

On donne :

Constante de Planck, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Charge de l'électron, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Célérité de la lumière $c = 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

$E_0 = -13.56 \text{ eV}$

Nombre d'Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$m_{\text{Neutron}} = 1,67493 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$m_{\text{électron}} = 9,1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$

$E_0 = -13,56 \text{ eV}$

Annexe :

Classification périodique des éléments comprenant les masses atomiques

Formulaire des fonctions d'ondes des atomes hydrogénoïdes

PARTIE B : Partie sur les pH des solutions aqueuses (9 points)

Les données numériques relatives à des constantes physiques nécessaires à la résolution des exercices sont données en fin de sujet.

Question I (1 point)

Donner une définition précise des termes suivants en proposant un exemple pour chacun :

1. **(0.25)** Acide fort.
 2. **(0.25)** Acide faible.
 3. **(0.25)** Base forte.
 4. **(0.25)** Base faible.
-

Question II (2 points)

Dans cet exercice toute formule approchée, éventuellement utilisée, devra être démontrée, ainsi que les conditions d'approximation qu'elles impliquent.

On dispose d'une solution aqueuse constituée par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide méthanoïque, de formule HCO_2H .

La concentration de chacun de ces deux acides est égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. **(0.5)** Que vaudrait le pH de la solution si l'acide chlorhydrique était seul ?
 2. **(0.5)** Que vaudrait le pH de la solution si l'acide méthanoïque était seul ?
 3. **(1)** Que vaut le pH de la solution lorsque les deux acides sont mélangés ?
-

Question III (3 points)

On considère le dosage de 20 mL d'une solution d'acide méthanoïque par l'hydroxyde de sodium, de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume équivalent V_e mesuré est de 13 mL.

En déduire:

1. **(0.5)** La concentration initiale C_a de l'acide méthanoïque (exprimée en mol.L^{-1}).
2. **(0.5)** La valeur du pH de la solution avant d'ajouter l'hydroxyde de sodium.
3. **(0.5)** La formule ionique et le nom du composé formé lorsque le volume V d'hydroxyde de sodium vaut V_e .
4. **(0.5)** La valeur du pH de la solution lorsque le volume V d'hydroxyde de sodium versé vaut V_e .
5. **(0.5)** La valeur du pH de la solution lorsque le volume V d'hydroxyde de sodium vaut $2.V_e$.
6. **(0.5)** La valeur du pH de la solution lorsque le volume V d'hydroxyde de sodium vaut $0,5.V_e$.

Attention : questions IV et V au choix

(le candidat n'en traitera qu'une seule)

Question IV (au choix) : 1,5 point.

On veut réaliser une solution tampon de $\text{pH} = 4,0$. On dispose pour réaliser cette solution d'une solution d'acide méthanoïque de concentration C égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et de volume V égal à 100 mL . On dispose également d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_b égale à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. **(0.5)** Donner l'expression qui lie le pH au rapport des concentrations des formes acides et basiques du couple à considérer.
2. **(0.5)** En déduire la façon d'opérer pour réaliser cette solution.
3. **(0.5)** Calculer β sachant que le pouvoir tampon β de la solution est donné par la formule :

$$\beta = \text{Ln}10 \cdot C \cdot x \cdot (1-x),$$

Question V (au choix) : 1,5 point.

La courbe de dosage d'une solution aqueuse de carbonate de sodium, Na_2CO_3 , de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, par l'acide chlorhydrique, de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ est donnée en annexe (feuille de papier millimétré).

1. **(1)** A partir de la courbe donner les formules qui permettent de calculer le pH de la solution lorsque le volume V d'acide chlorhydrique versé est égal à : 0 ; V_e ; $2 \cdot V_e$.
2. **(0.5)** Que constate-t-on lorsque $V = 0,5 \cdot V_e$?

Question VI (1,5 point)

On dispose d'une solution de 150 mL de chlorure de zinc (II), de concentration C égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On verse progressivement dans cette solution de l'hydroxyde de sodium.

1. **(0.25)** Ecrire la réaction de précipitation qui aura lieu, ainsi que la constante d'équilibre associée à cette réaction.
2. **(0.25)** Donner le nom du composé solide ainsi formé.
3. **(0.5)** Pour quelle valeur de pH la précipitation commencera-t-elle?
4. **(0.5)** Quelle masse de précipité peut-on obtenir ?

Données numériques.

Produit ionique de l'eau, $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

$\text{pK}_a \text{ HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^- : 3,80$.

$\text{pK}_a \text{ H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^- : 6,4$.

$\text{pK}_a \text{ HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-} : 10,3$.

Produit de solubilité K_s de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, égal à $1,8 \cdot 10^{-14}$, à 20°C .