

Exercice 1 : Calcul de la masse molaire d'un élément

A l'aide du tableau ci-contre, déterminer, pour l'atome d'oxygène :

- Le nombre de protons
- Le nombre de nucléons, le nombre de neutrons pour chaque isotope
- La masse molaire avec 4 chiffres significatifs

Isotope de l'élément B	$^{10}_5\text{B}$	$^{11}_5\text{B}$	
Abondance relative (%)	19,6	80,2	
Isotope de l'élément H	^1_1H	^2_1H	^3_1H
Abondance relative	99,98	0,014 8	-
Isotope de l'élément Cl	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	
Abondance relative	75,53	24,47	
Isotope de l'élément O	$^{16}_8\text{O}$	$^{17}_8\text{O}$	$^{18}_8\text{O}$
Abondance relative	99,76	0,037	0,204
Isotope de l'élément C	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	$^{14}_6\text{C}$
Abondance relative	98,89	1,108	-

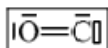
Exercice 2 : schéma de Lewis

Compléter le schéma de Lewis des composés ci-dessous, en faisant apparaître les éventuels doublets non liants et les charges formelles portées par les atomes. On rappelle que le fluor (F) possède 7 électrons de valence.



Exercice 3 : Espèces carbonées :

- 1) Proposer un schéma de Lewis pour chacune des espèces suivantes CO_2 , CH_3OH , CO_3^{2-}
- 2) Le schéma de Lewis ci-dessous de l'espèce CO ne fait pas apparaître de charge formelle :



Cette structure respecte-t-elle la règle de l'octet ?

- 3) Modifier le schéma de Lewis précédent afin de respecter la règle de l'octet.

Exercice 4 : Encore du Lewis

Dans l'ion cyanate NCO^- et l'ion fulminate CNO^- , l'enchaînement des atomes est différent (l'enchaînement est celui donné par le sens de la lecture).

- 1) Proposer un schéma de Lewis pour ces deux espèces.
- 2) Expliquer pourquoi l'ion fulminate est moins stable.

Exercice 5 : Quelques composés azotés

L'azote se retrouve sous la forme de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 dans les engrais.

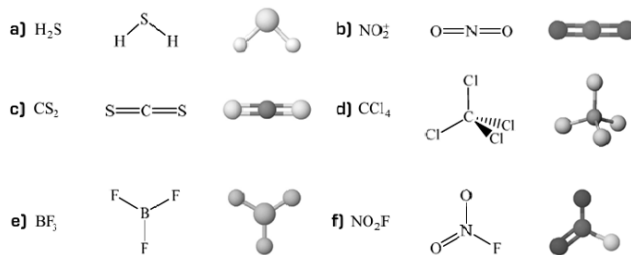
- 1) Le nitrate d'ammonium est préparé par la réaction entre l'acide nitrique HNO_3 et l'ammoniac NH_3 . Ecrire la réaction
- 2) Ecrire le schéma de Lewis de l'acide nitrique en veillant à respecter la règle de l'octet
- 3) Donner la formule de Lewis de l'ammoniac

Le protoxyde d'azote N_2O , connu pour ses propriétés enivrantes (d'où son appellation de gaz hilarant).

- 4) Donner la représentation de Lewis de N_2O (Les azotes sont voisins)

Exercice 6 : Polaire ou apolaire ?

On a schématisé ci-dessous la géométrie de certains édifices moléculaires et ioniques (on a seulement fait apparaître les doublets liants, en omettant les éventuels doublets non liants). Pour chacun de ces composés, indiquer si l'édifice est polaire. Si c'est le cas, représenter le vecteur moment dipolaire correspondant.

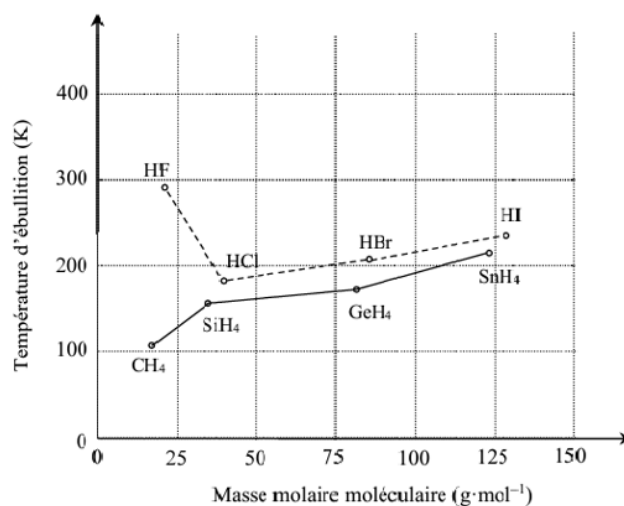


Données : électronégativité dans l'échelle de Pauling $\chi(\text{F})=4,0$; $\chi(\text{O})=3,4$; $\chi(\text{Cl})=3,2$; $\chi(\text{N})=3,0$; $\chi(\text{S})=2,58$ ($\approx 2,6$) ; $\chi(\text{C})=2,55$ ($\approx 2,6$) ; $\chi(\text{H})=2,2$; $\chi(\text{B})=2,0$.

$$3 \cos\left(\frac{109,47}{2}\right) \approx -1$$

Exercice 7 : Température de changement d'état



On a représenté l'évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 du tableau périodique en fonction de la masse molaire du composé :



- 1) Pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont-ils des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17 ?
- 2) Pourquoi la température d'ébullition augmente-t-elle de HCl à HI ?
- 3) Interpréter l'anomalie apparente observée pour HF

Exercice 8 : Choix de solvant

On donne des renseignements sur les solvants suivants :

Solvant	eau	éthanol	éther	chloroforme	cyclohexane
Formule	H_2O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	CHCl_3	C_6H_{12}
Miscibilité avec l'eau	oui	oui	non	non	non
Solubilité de $\text{I}_2(\text{s})$ (g L^{-1})	0,30	214	250	47	28
Densité	1	0,79	0,71	1,48	0,78
θ_{eb} ($^{\circ}\text{C}$) sous 1 bar	100	79	35	62	81
Remarques particulières	-	-	inflammable 	très toxique 	-

- 1) Pour chaque solvant, indiquer s'il est polaire et/ou protique

- Proposer une interprétation au fait que l'eau et l'éthanol soient miscibles.
- On souhaite extraire le diiode d'une solution aqueuse. A l'aide du tableau, proposer quelques critères pouvant orienter le choix du solvant.

Cristallographie

Exercice 9 : Cristallographie du cuivre

Le Cuivre métal est décrit en cristallographie par un réseau cubique à faces centrées avec un paramètre de maille $a = 361 \text{ pm}$.

- Représenter une maille cubique conventionnelle du cuivre en utilisant un modèle éclaté (les atomes de métal seront représentés par de gros points).
- Donner la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique R puis calculer R .

Exercice 10 : Cristal ionique

Le chlorure de sodium cristallise dans un système cubique. Un modèle simple de cristal ionique assimile les ions à des sphères rigides. Le mode de cristallisation de ce sel est deux réseaux cubiques faces centrées décalés d'un demi paramètre de maille (ou des ions chlorure (Cl^-) sont placés en « cubique à faces centrées » et les ions sodium (Na^+) occupent les sites octaédriques). On donne les rayons ioniques $R_{\text{Na}^+} \approx 100 \text{ pm}$ et $R_{\text{Cl}^-} \approx 200 \text{ pm}$, $M_{\text{Na}} \approx 20 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}} \approx 40 \text{ g.mol}^{-1}$ et le nombre d'Avogadro $N_A \approx 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- Faire un schéma de la structure cristalline
- Calculer le nombre d'ions chlorure et le nombre d'ion sodium appartenant à la maille dessinée
- Evaluer la masse volumique ρ de ce sel.

Exercice 11 : site tétraédrique et octaédrique

- Déterminer les positions, le nombre de sites octaédriques et tétraédriques dans la structure cubique faces centrées.
- Donner leur habitabilité (rayon r_0 et r_t maximal de la sphère qui peut s'insérer dans le site sans déformer la structure) en fonction du rayon R du motif.

Exercice 12 : Stockage de l'hydrogène

Il est possible d'insérer des atomes d'hydrogène dans un cristal CFC compact de titane. A basse pression on insère alors les atomes d'hydrogène dans chaque site tétraédrique.

- Quelle est la formule exacte du composé TiH_n obtenu ?
- Les rayons atomiques sont $R_{\text{Ti}} = 0,140 \text{ nm}$ et $R_{\text{H}} = 0,025 \text{ nm}$. L'hydrogène fait-il gonfler le métal ?
- Que vaut l'arrête a de la maille ?

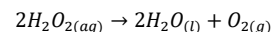
Exercice 13 : Carbone et silicium

- Expliquer pourquoi les atomes de carbone et de silicium présentent des propriétés physicochimiques communes.
- Ces deux atomes cristallisent (séparément) dans une structure identique de type cubique face centrée avec de surcroît la moitié des 8 sites tétraédriques non conjoints occupés. On donne les distances interatomiques carbone-carbone $d_{\text{C-C}} = 0,154 \text{ nm}$ et silicium-silicium $d_{\text{Si-Si}} = 0,234 \text{ nm}$. Calculer la masse volumique de ces deux cristaux.

$$M_c = 12,0111 \text{ g.mol}^{-1}, M_{\text{Si}} = 28,086 \text{ g.mol}^{-1}, N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Exercice 14 : Décomposition de l'eau oxygénée

On s'intéresse à la décomposition de l'eau oxygénée suivant la réaction totale suivante :



Cette réaction est lente et sa loi de vitesse est d'ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée. Une étude expérimentale permet de déterminer sa constante cinétique à 25°C : $k = 2,01 \times 10^{-3} \text{ SI}$.

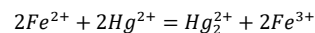
On note $C(t)$ la concentration en $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ à l'instant t .

A l'instant $t = 0$, la concentration en eau oxygénée est $C_0 = C(t = 0) = 1,00 \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$

- Exprimer la vitesse de réaction v en fonction de k et de $C(t)$. En déduire, par analyse dimensionnelle, l'unité SI de k .
- Déterminer l'équation différentielle à laquelle obéit la concentration $C(t)$. En déduire la loi horaire $C(t)$ donnant l'évolution de la concentration en fonction du temps.
- Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette réaction. L'exprimer littéralement et faire l'application numérique.
- Dans certaines notices, on lit qu'une eau oxygénée en flacon jamais ouvert, est stable pendant douze mois. Commenter cette information.

Exercice 15 : Suivi cinétique

On s'intéresse à la cinétique de la réaction totale de réduction des ions Hg^{2+} par les ions Fe^{2+} selon la réaction (en solution aqueuse) :



La loi de vitesse de cette réaction est de la forme :

$$v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$$

Expérimentalement, on obtient le suivi cinétique avec deux concentrations initiales $[\text{Hg}^{2+}]_0$ et $[\text{Fe}^{2+}]_0$ différentes :

Expérience 1 : $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{min})$	0	1	2	4	∞
$\frac{[\text{Hg}^{2+}]_t}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$	1	0.37	0.14	0.018	0

Expérience 2 : $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{min})$	0	1	2	3	∞
$\frac{[\text{Hg}^{2+}]_t}{[\text{Hg}^{2+}]_0}$	1	0.5	0.33	0.25	0

- Justifier que la méthode de dégénérescence l'ordre est applicable pour l'expérience 1.
- Quelle régression linéaire est-il pertinent d'envisager si :
 - $q = 0$?
 - $q = 1$?
 - $q = 2$?
- Utiliser votre calculatrice afin de vérifier que la valeur de q est $q = 1$.

- 4) Quelle régression linéaire est-il pertinent de tester si l'on suppose l'ordre global égale à 2? Vérifier cette hypothèse.

Exercice 16 : Simulation d'une cinétique d'une réaction d'ordre 1

On propose de simuler la cinétique de la réaction entre les ions peroxodisulfates $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- . On rappelle les potentiels Redox des couples suivants :

$$E_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^0 = 2,01V \text{ et } E_{I_2/I^-}^0 = 0,62V$$

- 1) Ecrire la réaction étudiée

On va supposer :

- Que les ions iodures sont en excès : sa concentration sera considérée quasi-constante (on pourra appliquer la méthode dégénérescence de l'ordre),
- Que la cinétique de la réaction étudiée est d'ordre 1 par rapport au réactif limitant, on note k la constante de vitesse de cette réaction.

- 2) Justifier que cette réaction peut être considérée comme quantitative.

- 3) On note $c(t)$ la concentration en ions peroxodisulfate, donner l'équation différentielle vérifiée par $c(t)$. Résoudre numériquement cette équation en proposant un schéma d'Euler explicite et une formule de différence finie. On posera $c(0) = 0,01 \text{ mol/L}$ et $k_{app} = k[I^-]^2 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

- 4) Donner l'équation différentielle vérifiée par $[I_2]$ et la résoudre numériquement avec toujours un schéma d'Euler explicite.

- 5) On donne la loi d'Arrhenius : $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ où :

- A est une constante
- E_a est l'énergie d'activation
- T la température de travail
- R le constante des gaz parfait

On a $k(273K) \approx 10^{-3} (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k(300K) \approx 10^{-2} (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en déduire la valeur de E_a .