

ANNALES

CHIMIE

PHYSIQUE

GENERALE

4^e année

NOM et Prénoms :

(en caractères d'imprimerie)

Epreuve de : 1ère ANNEE DE PHARMACIE - MAI 1987
EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

N° de place

- c Vitesse de la lumière dans le vide : $299\,792\,458\text{ m.s}^{-1}$
e Charge élémentaire : $1,60218 \cdot 10^{-19}\text{ C}$
G Constante de gravitation : $6,673 \cdot 10^{-11}\text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$
h Constante de Planck : $6,6261 \cdot 10^{-34}\text{ J.s}$
k Constante de Boltzmann : $1,38066 \cdot 10^{-23}\text{ J.K}^{-1}$
 m_0 Masse de l'électron au repos : $9,1094 \cdot 10^{-31}\text{ kg}$
 m_n Masse du neutron au repos : $1,67493 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$
 m_p Masse du proton au repos : $1,67263 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$
 N_A Nombre d'Avogadro : $6,0221 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
R Constante des gaz parfaits : $8,314\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 R_∞ Constante de Rydberg : $1,09737315 \cdot 10^7\text{ m}^{-1}$
u Unité de masse atomique : $1,66054 \cdot 10^{-27}\text{ kg} = 931,493\text{ MeV}$
 ϵ_0 Permittivité du vide : $8,854188 \cdot 10^{-12}\text{ F.m}^{-1}$
 μ_0 Perméabilité du vide : $1,256637 \cdot 10^{-6}\text{ H.m}^{-1}$

Question n° 1 : (1,5 point)

L'expérience montre que la structure du complexe $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est tétraédrique et que ce complexe est diamagnétique.

- Représenter la répartition des électrons du Nickel ($Z = 28$) dans les différentes orbitales atomiques (cases quantiques) :

..Ni: ..K..L.. $3s^2$ $3p^6$ $3d^8$ $4s^2$

- Représenter l'hybridation dans le complexe $\text{Ni}(\text{CO})_4$, selon le même schéma :

$\text{Ni}(\text{CO})_4$: ..K..L.. $3s^2$ $3p^6$ $3d^8$ $4s^2$

- Quel est le type d'hybridation dans $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

..... hybridation sp^3

Question n° 2 : (0,5 point)

Dans une molécule diatomique homonucléaire, lorsque l'ordre de liaison augmente :

- la distance interatomique augmente ou diminue ?

..... il diminue

- l'énergie de liaison augmente ou diminue ?

..... elle augmente

Question n° 3 : (0,5 point)

Ecrire la relation s'appliquant au principe d'incertitude d'Heisenberg, et en définir exactement les différents termes.

..... $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$

..... Δx : incertitude de position

..... Δp_x : incertitude de quantité de mouvement

..... h : constante de Planck

Question n° 4 : (1 point)

- Donner la formule de l'ion tétraammine diaqua nickel (II) :
..... $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- Donner le nom de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$:
..... *perchlorate de hexa aqua nickel II*

Question n° 5 : (0,5 point)

Attribuer aux molécules diatomiques : HBr, HF, HCl, F₂, HI, les valeurs des moments dipolaires suivantes :

- 0 D : *F₂*
- 0,38 D : *H.I.*
- 0,79 D : *H.Br*
- 1,07 D : *H.Cl*
- 1,91 D : *HF*

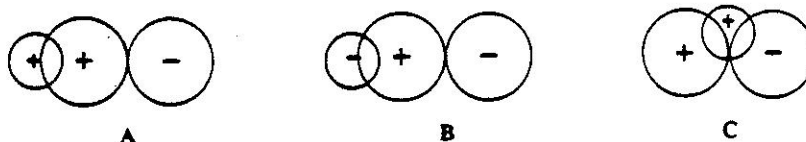
Question n° 6 : (1,5 point)

A l'aide de la nomenclature AX_mE_n utilisée dans la théorie V.S.E.P.R. (A : atome central ; X_m : m atomes ou ions X liés à A ; E_n : n doublets libres E), proposer une structure spatiale pour les molécules ou ion cités ci-dessous :

Formule	Type de molécule V.S.E.P.R.	Géométrie de la molécule
H ₂ S	<i>AX₂E₂</i>	<i>en V, ds tétraèdre</i>
SO ₂	<i>AX₂E₁</i>	<i>en V, ds trig</i>
<i>I Cl₄⁻</i>	<i>AX₄E₂</i>	<i>carré, ds octaèdre</i>
CH ₄	<i>AX₄</i>	<i>tétraèdre</i>

Question n° 7 : (1 point)

Le recouvrement d'une orbitale atomique 2 p et d'une orbitale atomique 1s peut donner les trois configurations suivantes A, B, C:



Les caractériser comme : liante, anti-liante ou non liante et donner le nom des orbitales moléculaires obtenues :

- A : *liante* : *σ*
- B : *anti-liante* : *σ**
- C : *non-liante* : ~~.....~~

Question n° 8 : (0,5 point)

Définition de la mole :

*..... C'est la P. de matière d'un système chimique
..... antich. d'entités élémentaires qu'il a en son
..... 0,012 kg de ¹²C*

Question n° 9 : (1,5 point)

Lesquels des atomes suivants se trouvent dans une même colonne du tableau périodique ? (les nombres entre parenthèses sont les numéros atomiques) :

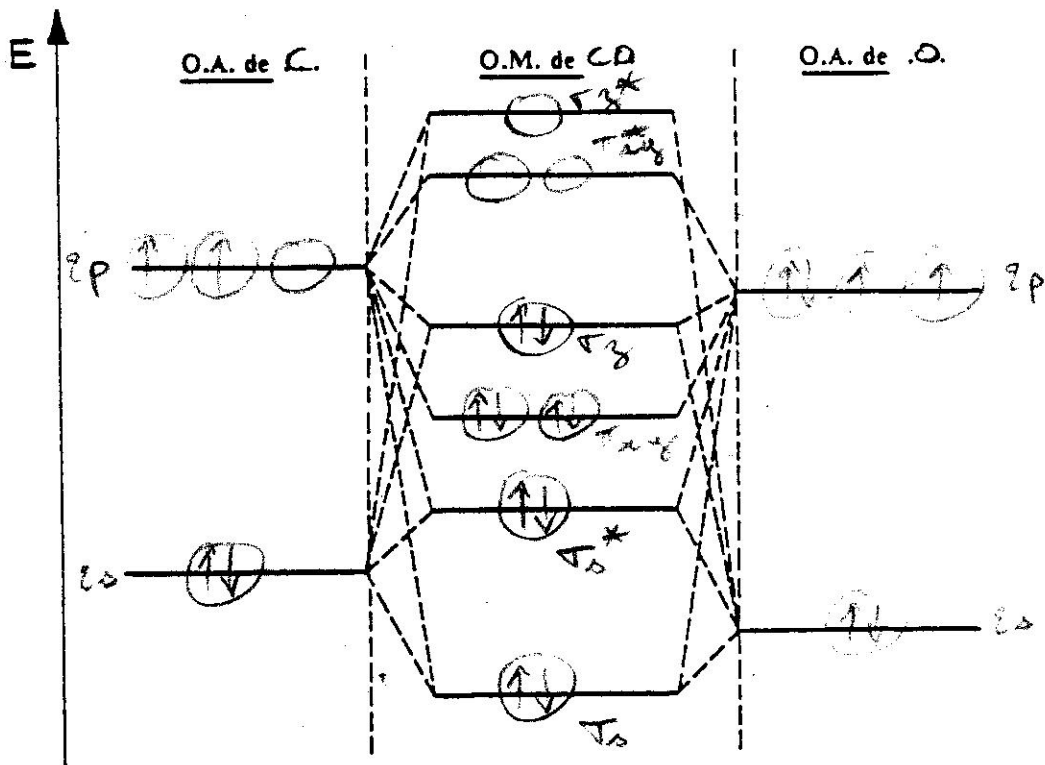
~~Li (3) ; Be (4) ; N (7) ; Na (11) ; S (16) ; Ca (20) ; As (33) ; Te (52).~~

- *... Li. et. Na.*
- *... Be. et. Ca.*
- *... S. et. Te.*
- *... As. et. N.*

.../...

Question n° 10 : (3 points)

Soit le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales pour la molécule diatomique CO :



- Attribuer, à chaque atome C ou O de la molécule, les orbitales atomiques correspondantes ainsi que les électrons qu'elles contiennent.

- Construire les orbitales moléculaires.

- Calculer l'ordre de liaison : $O.L. = \frac{(2 + 4 + 2) - 2}{2} = 3$

- Donner le type de liaisons dans la molécule CO :

..... $\sigma_{2s}, \sigma_{2p}, \pi_{2p}, \pi_{2p}^*$

- Donner le nombre d'électrons de valence : 10.....

- Justifier brièvement les niveaux énergétiques des orbitales atomiques :

.....

Question n° 11 : (0,5 point)

Dans l'expression générale à variables séparées de la fonction d'onde Ψ , selon Schrödinger, de quels nombres quantiques dépendent les trois fonctions d'ondes :

- radiale, $R(r)$: nl
- de site, $\Theta(\theta)$: lm
- azimutale, $\Phi(\varphi)$: m

Question n° 12 : (3 points)

L'oxyde de sodium cristallise dans une structure "cubique faces centrées" en ions O^{2-} (arête a), et des ions Na^+ aux centres de tous les petits cubes (d'arête $a/2$) découpés dans la maille.

- Vérifier la formule stoechiométrique de l'oxyde de sodium :
... 8 ions O^{2-} par arête $\rightarrow 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ pour 1 ion O^{2-} ..
... 6 par face $\rightarrow 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ pour 3 ions Na^+ ..
... 8 ions Na^+ au total $\rightarrow 8$

- Déterminer les nombres de coordination des ions :
 Na^+ : ..tétraédrique....., et O^{2-} : ..cubique.....

- Calculer l'arête a :
..... $(a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4})^2 + \frac{a^2}{16} = (r^- + r^+)^2$

- Calculer la masse volumique de l'oxyde de sodium (en kg.m^{-3}) :

$$\rho = \frac{1}{V} (4 \cdot \frac{M_{\text{O}}}{N_A} + 8 \cdot \frac{M_{\text{Na}}}{N_A}) = \frac{4}{V} (M_{\text{O}} + 2M_{\text{Na}}) = 2.481,0 \text{ kg/m}^3$$

On donne :

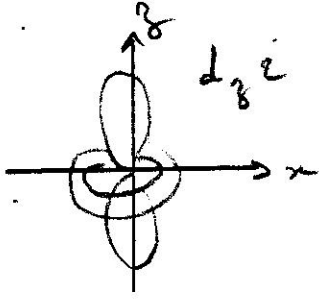
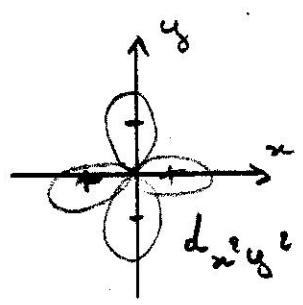
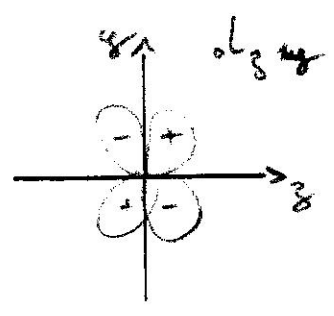
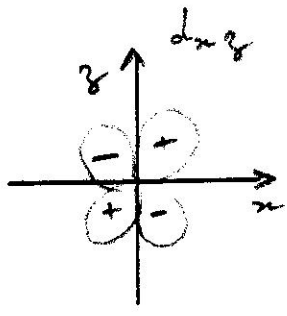
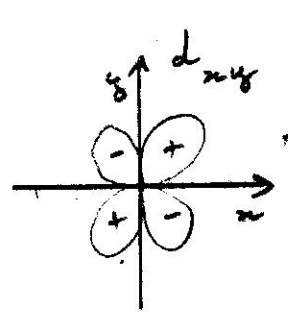
rayon ionique pour O^{2-} : $r^- = 0,140 \text{ nm}$

rayon ionique pour Na^+ : $r^+ = 0,098 \text{ nm}$

masses atomiques : $\text{O} = 16$; $\text{Na} = 23$.

Question n° 13 : (0,5 point)

Représenter les densités de probabilité angulaire des orbitales d, en coordonnées sphériques (préciser les axes et les signes)



$n=4$
 K L M N
 $l=0$ $l=1$ $l=2$ $l=3$
 $l < m < r < e$
 $-7 - n^2$

Question n° 14 : (0,5 point)

Pour la couche électronique N, le nombre quantique azimutal étant égal à 2, donner les différentes valeurs du nombre quantique magnétique, le nombre maximal d'électrons dans la sous-couche, et le symbole de cette sous-couche saturée :

- $m \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$
- $S+2 = 10$
- symbole sous-couche d.....

Question n° 15 : (0,5 point)

- Dans une période, quand Z augmente, le pouvoir réducteur augmente ou diminue ? il diminue.....
- Dans un groupe, quand Z augmente, le pouvoir oxydant augmente ou diminue ? il diminue.....

Question n° 16 : (0,5 point)

Dans un groupe, lorsque le nombre quantique principal de la couche externe croît, l'énergie d'ionisation augmente ou diminue ?
 il diminue.....

Question n° 17 : (1 point)

Donner la configuration électronique et la représentation des électrons dans les cases quantiques, pour les éléments suivants :

- Calcium (Z = 20) :
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$

.../...

- Chrome (Z = 24) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Question n° 18 : (2 points)

Soient deux ions complexes à structure octaédrique :
 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Les levées de dégénérescence des orbitales d correspondent aux énergies respectives de 4,32 eV et 2,26 eV.

- Calculer les longueurs d'ondes d'absorption respectives (en nm) :

* $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$:
$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta_o} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4,32 \cdot 10^{-19}} = 287,8 \text{ nm}$$

* $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:
$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta_o} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{2,26 \cdot 10^{-19}} = 550,1 \text{ nm}$$

Schématiser le spectre des radiations électromagnétiques (unité : nm), et positionner les bandes d'absorption correspondant aux deux complexes :

Réservé au
secrétariat

NOM et Prénoms :
(en caractères d'imprimerie)

Epreuve de : 1ère ANNEE DE PHARMACIE - MAI 1988
EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

N° de place

- c Vitesse de la lumière dans le vide : $299\,792\,458\text{ m.s}^{-1}$
e Charge élémentaire : $1,60218.10^{-19}\text{ C}$
G Constante de gravitation : $6,673.10^{-11}\text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$
h Constante de Planck : $6,6261.10^{-34}\text{ J.s}$
k Constante de Boltzmann : $1,38066.10^{-23}\text{ J.K}^{-1}$
 m_0 Masse de l'électron au repos : $9,1094.10^{-31}\text{ kg}$
 m_n Masse du neutron au repos : $1,67493.10^{-27}\text{ kg}$
 m_p Masse du proton au repos : $1,67263.10^{-27}\text{ .kg}$
 N_A Nombre d'Avogadro : $6,0221.10^{23}\text{ mol}^{-1}$
R Constante des gaz parfaits : $8,314\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 R_∞ Constante de Rydberg : $1,09737315.10^7\text{ m}^{-1}$
u Unité de masse atomique : $1,66054.10^{-27}\text{ kg} = 931,493\text{ MeV}$
 ϵ_0 Permittivité du vide : $8,854188.10^{-12}\text{ F.m}^{-1}$
 μ_0 Perméabilité du vide : $1,256637.10^{-6}\text{ H.m}^{-1}$

DUREE DE L'EPREUVE : 1 H - 20 POINTS - PR. H. PINATEL

Question n° 5 : (0,5 point)

Suivant la représentation des recouvrements des orbitales atomiques ci-dessous, faire un schéma des orbitales moléculaires obtenues et noter les symboles des liaisons correspondantes.

σ

π*

π

Question n° 6 : (0,5 point)

A quel groupe et à quelle période appartient le cadmium (Cd) sachant que son numéro atomique est 48.

..Cd: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 4d¹⁰
 période 5e gr. du Zn (II)

Question n° 7 : (3 points)

Dans le cas d'un atome d'hydrogène, calculer :

- l'énergie d'excitation (eV) nécessaire pour faire passer l'électron de l'état fondamental à l'état n = 4.

..... $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = hcR \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 1,097 \cdot 10^7 \cdot \left(1 - \frac{1}{16} \right)$
 = 12,78 eV

- l'énergie nécessaire (eV) pour ioniser l'atome dans l'état excité n = 4.

..... $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = hcR \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 1,097 \cdot 10^7 \cdot \left(\frac{1}{16} - 0 \right)$
 = 0,85 eV

- la longueur d'onde (nm) émise quand l'atome passe de l'état excité $n = 4$ à l'état $n = 3$.

..... $\lambda = \left[R \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \right]^{-1} = \left[1,097 \cdot 10^7 \cdot \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4} \right) \right]^{-1} = 1875,2 \text{ nm}$

.....

.....

- Quel domaine du spectre électro-magnétique correspond à cette longueur d'onde ?

.....

Question n° 8 : (1 point)

Calculer la distance interatomique (en Å) de la molécule de bromure d'hydrogène sachant que la liaison a 88 % de caractère covalent. On donne le moment dipolaire expérimental égal à 0,79 D.

($1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$)

$\text{H} \xrightarrow{\delta+} \text{Br} \xrightarrow{\delta-}$ $\mu = q \cdot d$
 $\mu_{\text{covalent}} = q \cdot d = 0,1 \cdot 10^{-18}$
 caractères covalent 12% $\mu = 0,79 \text{ D}$
 $\frac{0,79 \text{ D}}{0,12} = 6,58 \text{ D}$ $d = 1,37 \text{ Å}$
 $d = 1,37 \cdot 10^{-10}$

Question n° 9 : (1 point)

Donner les deux degrés d'oxydation positifs pour l'oxygène, et un exemple de molécule dans chaque cas (formule et nom) :

... $\text{F} = \text{O} = \text{F}$... (+2) ... difluorure d'oxygène

 ... $\text{F} = \text{O} = \text{O} = \text{F}$... (+1) ... difluorure de dioxygène

Question n° 10 : (1,5 point)

Pour la sous-couche ($n = 4$; $l = 2$), combien y a-t-il d'orbitales atomiques ?

... $l = 2 \Rightarrow m \in \{ -2, -1, 0, 1, 2 \} \Rightarrow 5 \text{ orbitales atomiques} \dots$

Quel nombre maximum d'électrons peut contenir cette sous-couche ?

Expliquer :

... pour 1 valeur de m , il y a 2 valeurs de m_s
 $(\uparrow \downarrow)$ $\Rightarrow n \cdot l \cdot m \cdot d \cdot i \dots = 10$

- Combien y a-t-il de surfaces nodales ?

..... 3 l_y = 4 surfaces nodales

Question n° 11 : (0,5 point)

Expliquer la diminution observée pour les moments dipolaires de la série de molécules suivantes :

NH₃ (1,47 D) ; PH₃ (0,58 D) ; AsH₃ (0,20 D) et SbH₃ (0,12 D).

..... *de la légèreté à N > P > As > Sb*

..... *de la légèreté à ces molécules ont à l'état libre*

..... *→ p dipolaires → quand Z ↑ de la colonne*

Question n° 12 : (0,5 point)

Donner la configuration électronique des atomes suivants :

- Ti (Z = 22) : *1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d²*
- Cu (Z = 29) : *1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s¹*
- Na (Z = 11) : *1s² 2s² 2p⁶ 3s¹*

Question n° 13 (2,5 points)

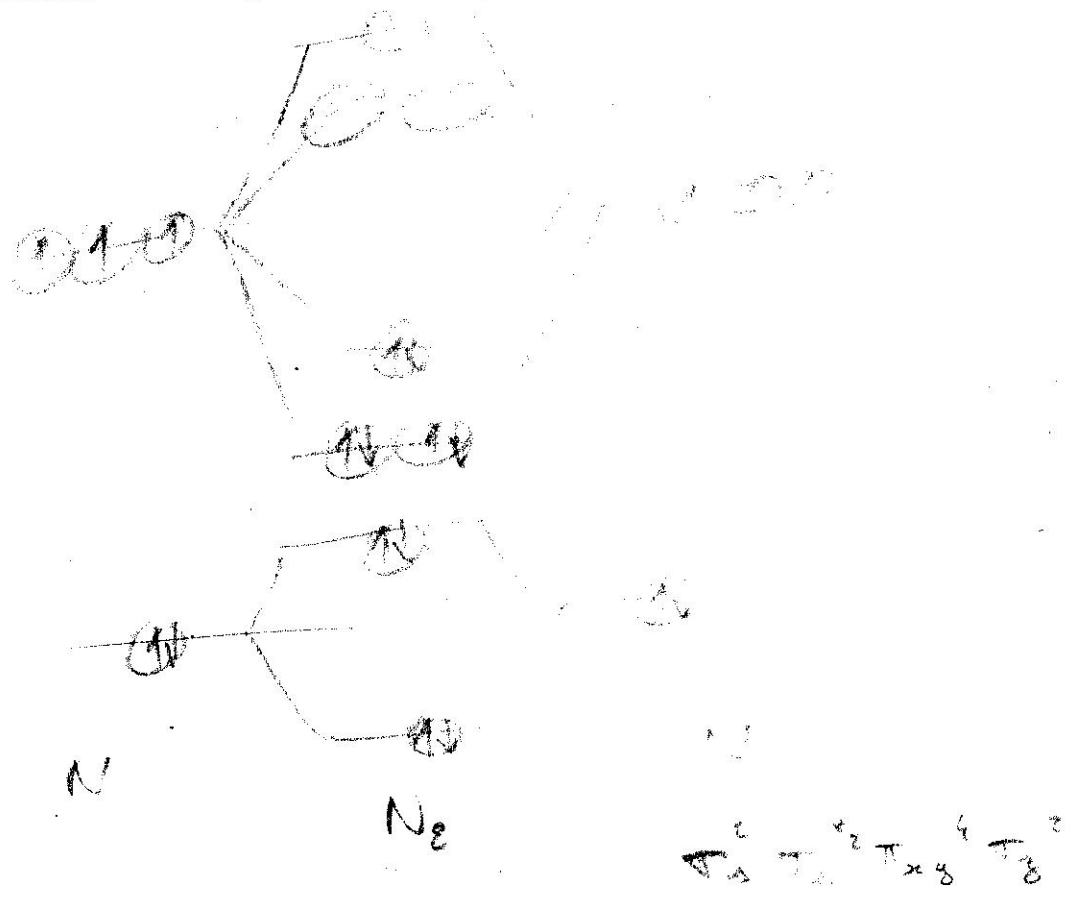
Pour les molécules diatomiques homonucléaires suivantes, compléter le tableau :

	C ₂	B ₂	Li ₂
Z pour l'atome	6	5	3
Ordre de liaison	3	1	1
Longueur de liaison (2,67 Å ; 1,59 Å ; 1,31 Å)	1,31	1,59	2,67
Energie de liaison 25 kcal.mol ⁻¹ 69 " 150 "	150	25	25
Type de liaison	$\pi_{2p} + \sigma_{2p}$	σ_{2p}	σ_{2s}
Propriétés Magnétiques	di. \vec{B}	para \vec{B}	di. \vec{B}

.../...

Question n° 14 : (1,5 point)

Représenter les diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires de Ne_2 .

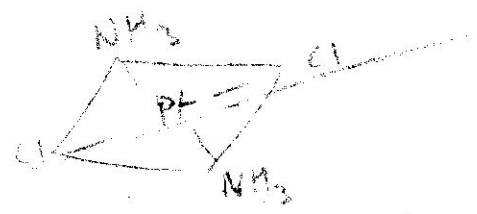


- Commentaires et conclusion :

.....

Question n° 15 : (0,5 Point)

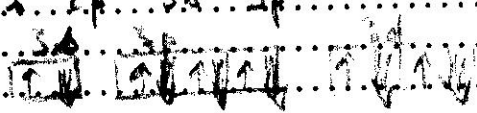
Représenter les isomères géométriques de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.
 Y a-t-il des isomères optiques ?



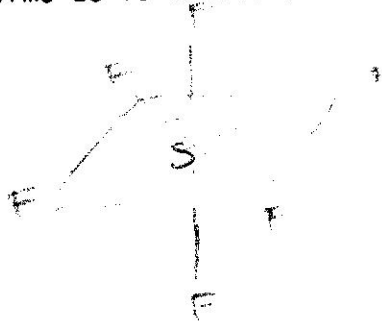
pas d'isomères optiques
 et 2 isomères géométriques

Question n° 16 : (2 points)

Donner le type d'hybridation pour la molécule d'hexafluorure de soufre. Représenter l'hybridation en vous servant des cases quantiques.

... S : $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^4$
SF₆ : K L 
... l'hybridation est sp^3d^2

- Forme de la molécule de SF₆ :



- Indice de coordination du soufre :

..... indice 6

- Pour SF₆, type de molécule dans la théorie V.S.E.P.R. :

..... AX₆

Question n° 17 : (0,5 point) :

Attribuer à chacun des ions suivants la valeur du rayon ionique (r = 0,15 ; 0,24 ; 0,31 ; 0,60 ; 1,33 ; 1,40 Å).

ion	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	O ²⁻	F ⁻
r	0,6	0,31	0,24		1,33	1,40

Question n° 18 : (1 point) :

Citer les trois types de réseaux dans les structures métalliques, et donner la coordinence pour chacun des cas.

.....
.....
.....
.....
.....

NOM et Prénoms : _____

(en caractères d'imprimerie)

Epreuve de : 1ère ANNEE DE PHARMACIE - MAI 1989
EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

N° de place

- c Vitesse de la lumière dans le vide : $299\,792\,458\text{ m.s}^{-1}$
- e Charge élémentaire : $1,60218 \cdot 10^{-19}\text{ C}$
- G Constante de gravitation : $6,673 \cdot 10^{-11}\text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$
- h Constante de Planck : $6,6261 \cdot 10^{-34}\text{ J.s}$
- k Constante de Boltzmann : $1,38066 \cdot 10^{-23}\text{ J.K}^{-1}$
- m_0 Masse de l'électron au repos : $9,1094 \cdot 10^{-31}\text{ kg}$
- m_n Masse du neutron au repos : $1,67493 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$
- m_p Masse du proton au repos : $1,67263 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$
- N_A Nombre d'Avogadro : $6,0221 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
- R Constante des gaz parfaits : $8,314\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- R_∞ Constante de Rydberg : $1,09737315 \cdot 10^7\text{ m}^{-1}$
- u Unité de masse atomique : $1,66054 \cdot 10^{-27}\text{ kg} = 931,493\text{ MeV}$
- ϵ_0 Permittivité du vide : $8,854188 \cdot 10^{-12}\text{ F.m}^{-1}$
- μ_0 Perméabilité du vide : $1,256637 \cdot 10^{-6}\text{ H.m}^{-1}$

DUREE DE L'EPREUVE : 1 H - 20 POINTS - PR. H. PINATEL

Question n° 1 : (1 point)

Un composé, contenant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, est soumis à l'analyse organique classique : tout le carbone est transformé en CO_2 et l'hydrogène en H_2O .

0,22 g de ce produit fournit 0,44 g de CO_2 et 0,18 g d' H_2O .

Sachant que sa masse molaire est comprise entre 150 et 200, déterminer la formule brute de ce composé. Calculer sa masse molaire.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Question n° 2 : (0,5 point)

Donner les formules brutes des ions suivants, et les nombres d'oxydation des atomes de soufre qu'ils contiennent.

- * Ion sulfate : .. SO_4^{2-}
- * Ion sulfite : .. SO_3^{2-}
- * Ion thiosulfate : .. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- * Ion disulfure : .. S_2^{2-}

Question n° 3 : (0,5 point)

Lorsque des atomes d'éléments différents ont perdu tous leurs électrons, et se trouvent réduits à leurs noyaux, peut-on considérer qu'ils représentent des éléments différents ? Justifier.

.....
.....
.....
.....

.../...

Question n° 4 : (0,5 point)

La première énergie d'ionisation du béryllium est de 9,32 eV. Comment peut-on expliquer l'augmentation à 18,21 eV pour la deuxième énergie d'ionisation ?

.....
.....
.....

Question n° 5 : (1 point)

La raie violette du spectre de l'hydrogène a pour longueur d'onde : 0,404 μm . Calculer l'énergie de la transition électronique correspondante (en eV) ainsi que le nombre d'ondes (m^{-1}).

.....
.....
.....
.....

Question n° 6 : (0,5 point)

Pour les quatre configurations électroniques suivantes, donner éventuellement les représentations exactes.

<table border="1"><tr><td>1</td></tr></table>	1	<table border="1"><tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr></table>	1	1	1	→	<table border="1"><tr><td> </td></tr></table>		<table border="1"><tr><td> </td><td> </td><td> </td></tr></table>			
1												
1	1	1										
<table border="1"><tr><td>1↓</td></tr></table>	1↓	<table border="1"><tr><td>1↓</td><td>1</td><td>1</td></tr></table>	1↓	1	1	→	<table border="1"><tr><td> </td></tr></table>		<table border="1"><tr><td> </td><td> </td><td> </td></tr></table>			
1↓												
1↓	1	1										
<table border="1"><tr><td>1</td></tr></table>	1	<table border="1"><tr><td>1↓</td><td>1</td><td>1</td></tr></table>	1↓	1	1	→	<table border="1"><tr><td> </td></tr></table>		<table border="1"><tr><td> </td><td> </td><td> </td></tr></table>			
1												
1↓	1	1										
<table border="1"><tr><td>1↓</td></tr></table>	1↓	<table border="1"><tr><td>1↓</td><td>1↓</td><td> </td></tr></table>	1↓	1↓		→	<table border="1"><tr><td> </td></tr></table>		<table border="1"><tr><td> </td><td> </td><td> </td></tr></table>			
1↓												
1↓	1↓											

Question n° 7 : (2 points)

Pour les nombres quantiques $n = 2, l = 1$:

- * Donner la notation de ces orbitales :
- * Donner leur nombre : 3
- * Ayant même énergie, ces orbitales sont dites
- * Représenter la partie radiale $\Psi(r)$ de cette fonction d'onde :

- * Donner le nombre de surfaces nodales :

Question n° 8 : (1 point)

Un élément a moins de 18 électrons dont un est célibataire. Quel est cet élément sachant qu'il appartient à la famille du bore ($Z = 5$) et à la période du sodium ($Z = 11$).

.....
.....

- * Donner la configuration électronique de cet élément.

.....

Question n° 9 : (2 points)

Les métaux de la première colonne de la classification périodique ont une configuration externe qui leur confère une valence de ils ont donc une énergie d'ionisation, et un rayon atomique

Leur faible valeur d'électronégativité explique leur caractère réducteur.

Les oxydes ou les chlorures de ces métaux sont des cristaux

Question n° 10 : (1 point)

Dans la série des halogènes :

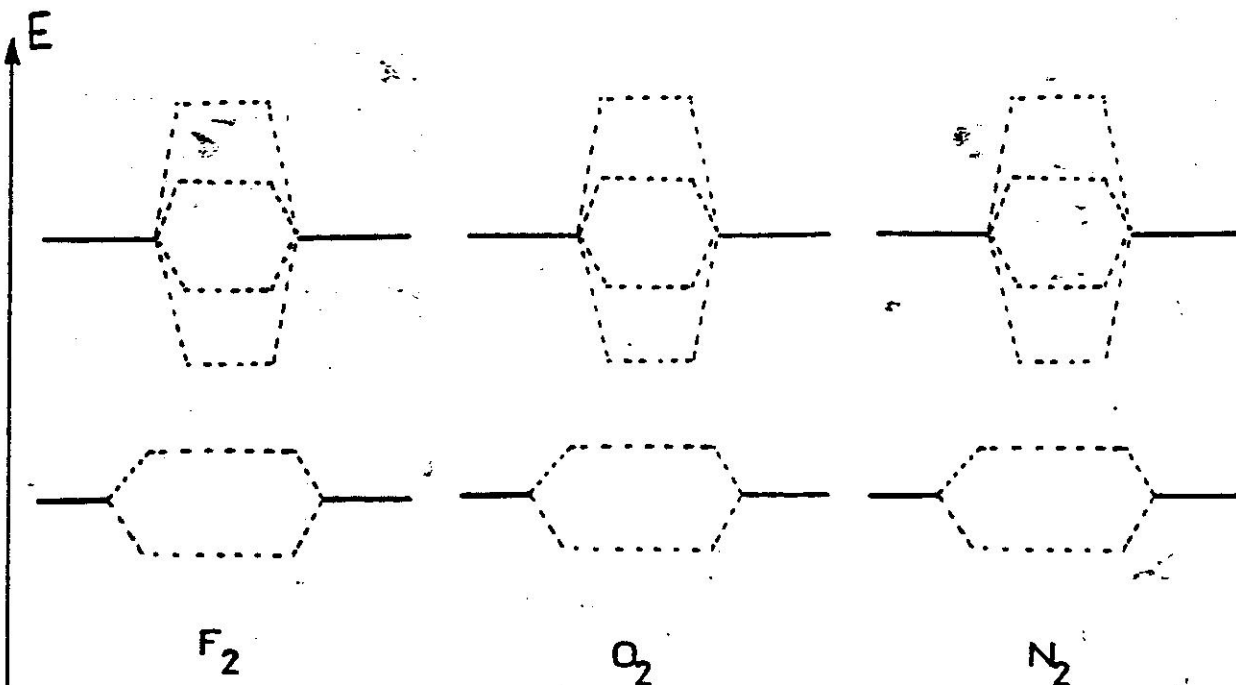
- * La polarisabilité augmente quand Z
- * Quant Z augmente, le pouvoir oxydant
- * Quand Z diminue, l'électronégativité

Question n° 11 : (0,5 point)

Le recouvrement axial d'une orbitale atomique s et d'une orbitale atomique p conduit à des liaisons

Question n° 12 : (2 points)

Compléter les diagrammes d'énergies du difluor, du dioxygène et du diazote.



En déduire :

* les ordres de liaisons :

- F_2
- O_2
- N_2

* les types de liaisons :

- F_2
- O_2
- N_2

.../...

Question n° 13 : (2 points)

Compléter le tableau suivant pour les trois molécules proposées.
L'atome souligné est l'atome central.

On donne : ${}^1_1\text{H}$; ${}^{12}_6\text{C}$; ${}^{16}_8\text{O}$; ${}^{19}_9\text{F}$; ${}^{32}_{16}\text{S}$.

		VSEPR		
molécules	Hybridation	Type de la molécule AX _m En	Nombre de liaisons	Forme de la molécule
<u>C</u> H ₄
<u>S</u> F ₆
H _{2<u>O</u>}

Question n° 14 : (1 point)

Attribuer, aux complexes tétraédriques du cobalt, les énergies de levée de dégénérescence suivantes : 0,33 ; 0,36 et 0,41 eV.

- * [CoCl₄]²⁻
- * [CoBr₄]²⁻
- * [CoI₄]²⁻

Pour [Co(CN)₆]³⁻, l'énergie est de 4,3 eV.

Justifier cette valeur par rapport aux données précédentes.

.....
.....

Question n° 15 : (1 point)

Le moment dipolaire de la liaison C-NO₂ est de 4,2 D.

* Un isomère du trinitrobenzène a un moment dipolaire nul. Préciser sa géométrie.

* Donner la géométrie de l'isomère ayant le plus fort moment dipolaire, et calculer celui-ci.

Question n° 16 : (0,5 point)

Attribuer les valeurs de compacité (0,7 ; 0,52 ; 0,49 ; 0,44) aux cristaux suivants :

- Na I
- Na F
- Na Br
- Na Cl

Question n° 17 : (1,5 point)

La masse volumique du cuivre est 9,9 g.cm⁻³ ; sa maille cristalline est du type cubique à faces centrées. Calculer la longueur de l'arête de la maille sachant que la masse atomique du cuivre est 63,6.

.....
.....
.....
.....

.../...

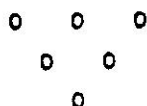
En supposant que les ions cuivre sont de forme sphérique et en contact entre eux, calculer le rayon d'un ion cuivre.

.....
.....
.....
.....

Question n° 18 : (1,5 point)

Pour les forces intermoléculaires de Van Der Waals, préciser :

- * Les forces de Keesom résultent de l'interaction entre
- * Les forces de Debye résultent de l'interaction entre
- * Les forces de London résultent de l'interaction entre



NOM et Prénoms : _____

(en caractères d'imprimerie)

Epreuve de : 1ère ANNEE DE PHARMACIE - MAI 1990
EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

N° de place

- c Vitesse de la lumière dans le vide : $299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- e Charge élémentaire : $1,60218\cdot 10^{-19}\text{ C}$
- G Constante de gravitation : $6,673\cdot 10^{-11}\text{ N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-2}$
- h Constante de Planck : $6,6261\cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$
- k Constante de Boltzmann : $1,38066\cdot 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- m_0 Masse de l'électron au repos : $9,1094\cdot 10^{-31}\text{ kg}$
- m_n Masse du neutron au repos : $1,67493\cdot 10^{-27}\text{ kg}$
- m_p Masse du proton au repos : $1,67263\cdot 10^{-27}\text{ kg}$
- N_A Nombre d'Avogadro : $6,0221\cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
- R Constante des gaz parfaits : $8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- R_∞ Constante de Rydberg : $1,09737315\cdot 10^7\text{ m}^{-1}$
- u Unité de masse atomique : $1,66054\cdot 10^{-27}\text{ kg} = 931,493\text{ MeV}$
- ϵ_0 Permittivité du vide : $8,854188\cdot 10^{-12}\text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$
- μ_0 Perméabilité du vide : $1,256637\cdot 10^{-6}\text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$

Question n° 1 : 1 point

Quelle est la molarité des solutions suivantes :

H₂ SO₄ 4,9 g.l⁻¹ [0,05 M]

K Mn O₄ 3,16 g.l⁻¹ [0,02 M]

NaCl 3500 g.m⁻³ [0,06 M]

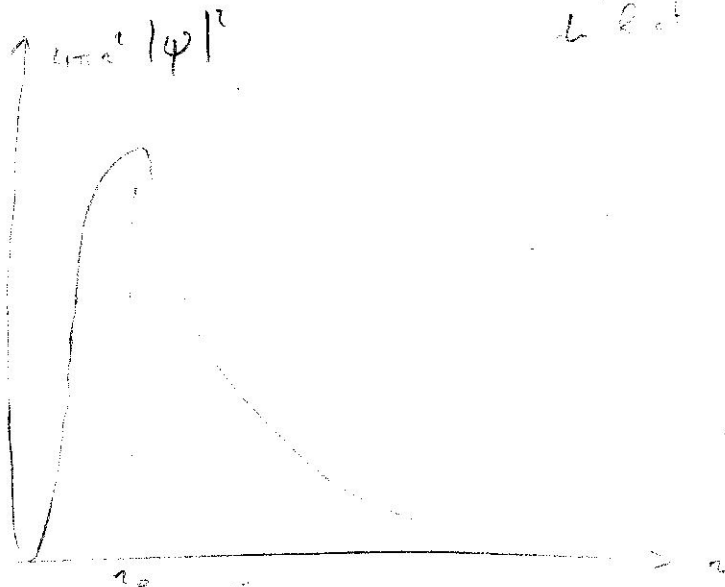
K Br 150 mg.l⁻¹ [1,26 · 10⁻³ M]

On donne H = 1 O = 16 S = 32 K = 39 Mn = 55 Na = 23 Cl = 35,5
Br = 79,9

Question n° 2 : 1 point

Représentation de l'atome d'hydrogène en coordonnées sphériques. De
quelles parties est formée la fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$?

$$\Psi_{n,l,m} = \underbrace{R(r)}_{\substack{\text{fonction radiale} \\ \text{dépend de } n \text{ et } l}} \times \left(\underbrace{\Theta(\theta)}_{\substack{\text{partie angulaire} \\ \text{de } \theta \\ \text{dépend} \\ \text{de } l}} \right) \times \underbrace{\Phi(\varphi)}_{\substack{\text{fonction} \\ \text{dépend de } m}}$$



Question n° 3 : 1 point

Complétez :

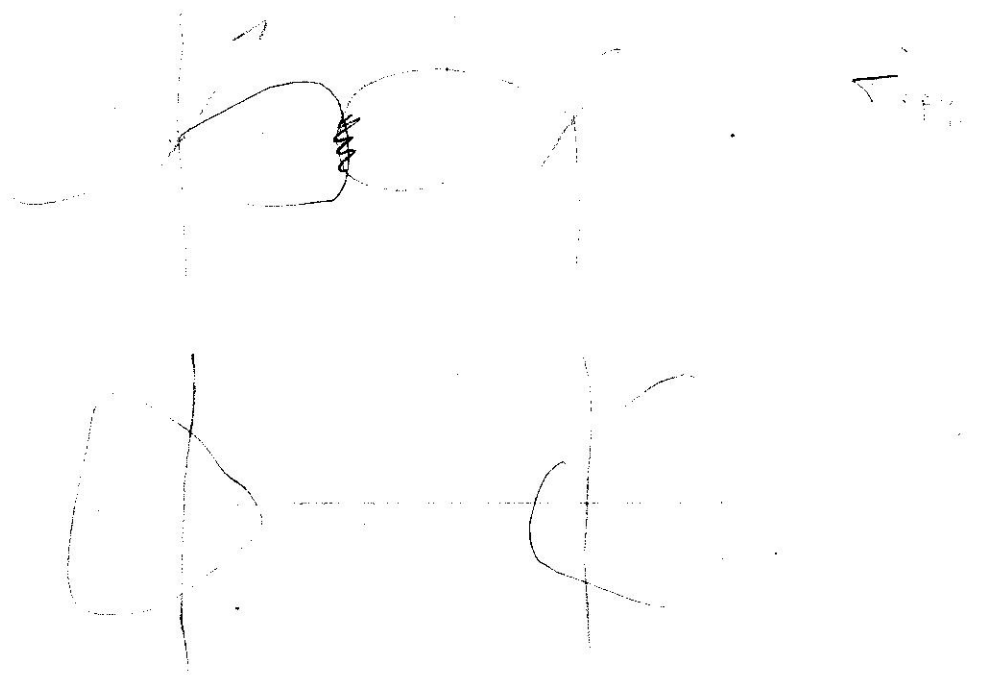
Les fonctions d'ondes radiales ... $R(r)$
dépendent du ou des nombres quantiques ... n et l
Elles sont indépendantes des coordonnées sphériques ... θ et φ

Les fonctions d'ondes de sites ... $\Phi(r, \theta)$
dépendent du ou des nombres quantiques ... l et m
Elles sont indépendantes des coordonnées sphériques ... n et φ

Les fonctions d'ondes azimutales ... $\Phi(\varphi)$
dépendent du ou des nombres quantiques ... m
Elles sont indépendantes des coordonnées sphériques ... n et θ

Question n° 4 : 0,5 point

Représentez la formation des orbitales moléculaires (partie angulaire) σ 2pz et σ^* 2pz entre deux atomes homonucléaires.



Question n° 5 : 0.5 point

Pour l'orbitale Ψ_{3d} en représentation tridimensionnelle (partie radiale) combien y-a-t'il de surfaces nodales ? Donnez leurs caractéristiques. Quel est son "analogue" en système vibratoire ?

*Il y a 3 surfaces nodales.
analogue : tambour essence 1^{ère} harmonique*



Question n° 6 : 0,5 point

Soient les configurations électroniques suivantes. Dites lesquelles sont des états fondamentaux, excités, ou impossible.

- 1) $1s^2 2s^1 2p^1$.. *excité* ..
- 2) K.L. $3s^2 3p^2 3d^2$.. *excité* ..
- 3) $1s^2 2p^6 3s^3$.. *impossible* ..
- 4) K.L.M. $4s^1 4p^3$.. *excité* ..
- 5) $1s^2 2p^6 2d^2$.. *impossible* ..
- 6) K.L.M. $4s^2$.. *fondamental* ..



Question n° 7 : 0,5 point

Identifiez tous les éléments dont la configuration électronique est la suivante :

- $1s^2$... *hélium* ..
- [He] $2s^2 2p^4$.. *oxygène* ..
- [Ne] $3s^2 3p^1$.. *aluminium* ..
- [Ar] $3d^5 4s^1$.. *chrome* ..
- [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$.. *Krypton* ..
- [Ar] $3d^6 4s^2$.. *fer* ..



Question n° 8 : 1.5 point

Calculez l'incertitude sur la vitesse ou sur la position dans les cas suivants :

1er cas : Une automobile roulant à $100 \pm 0,001$ km/h et de masse 1 tonne (réponse en mètre)

2ème cas : un électron dont la position est connue à ± 1 Å près (réponse en m.sec⁻¹)

Que concluez-vous ?

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{m}$$

$$1^{\text{er}} \text{ cas : } \Delta x \geq \frac{h}{m \Delta v_x}$$

$$\Delta x \geq \frac{h}{10^3 \cdot \frac{0,001 \cdot 10^3}{3600}}$$

$$\Delta x \geq 3,75 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

$$2^{\text{e}} \text{ cas : } \Delta v_x \geq \frac{h}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 1 \cdot 10^{-10}}$$

$$\Delta v_x \geq 1,16 \cdot 10^6 \text{ m/sec}$$

position et vitesse ne peuvent être connues en même temps qu'à l'échelle macroscopique

Question n° 9 · 1,5 point

Le fer a un rayon métallique de 1,27 Å. Sachant qu'il cristallise dans le système cubique centré, calculez sa masse volumique.
Fe: Z = 56 (réponse kg.m⁻³)

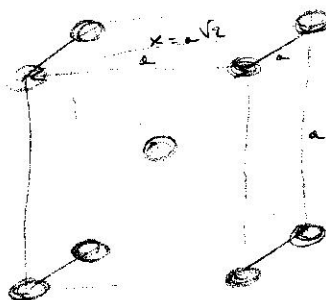
sur les angles: $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

en centre 1 atome

⇒ 2 atomes de Fe par maille.

sur la diagonale du cube: $4r = a\sqrt{3}$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$



$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2 \cdot M}{a^3 N_A} = \frac{2 \cdot 56}{\left(\frac{4 \cdot (1,27 \cdot 10^{-10})^3}{(\sqrt{3})^3}\right) \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 737 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 = 7374,2 \text{ kg/m}^3$$

Question n° 10 : 1,5 point

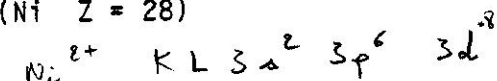
Le tétracyano Nickel II est diamagnétique

Le tétrachloro Nickel II est paramagnétique

Le nickel tétracarbonyl est diamagnétique.

Quelle est la structure de ces composés. Donnez leur hybridation.

(Ni Z = 28)



hybridation des p²
structure carrée



hybridation sp³
structure tétraédrique



hybridation sp³
structure tétraédrique

Question n° 11 · 0.5 point

Complétez le tableau pour les trois molécules suivantes de formules analogues. Prévoyez leurs géométries.

	V S E P R	Géométrie de la molécule
B Cl ₃	A X ₃	trigonale
N Cl ₃	A X ₃ E ₁	bipyramidale
Br Cl ₃	A X ₃ E ₂	trigonale qui donne deux géométries trigonales

Question n° 12 : 1 point

Le chlorure de cobalt Co Cl₃ donne en solution ammoniacale trois composés de formules globales.

- a) Co Cl₃, 4 NH₃
- b) Co Cl₃, 5 NH₃
- c) Co Cl₃, 6 NH₃

* Donnez les formules exactes et les noms de ces trois complexes.

Formule	Nom
a) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{Cl}$	chlorure de tétraammine dichloro cobalt II
b) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5] \cdot \text{Cl}_2$	chlorure de pentaammine chloro cobalt II
c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	hexaammine cobalt II

* Application analytique : (caractérisation des ions Cl⁻)

En présence de nitrate d'Argent. Complétez : nombre de mole

- 1 mole du composé a) donne ... 1 mole ... de AgCl
- 1 mole de composé b) donne ... 2 mole ... de AgCl
- 1 mole de composé c) donne ... 3 mole ... de AgCl

* Commentaires :

... les ions Cl⁻ du complexe ... ne réagissent pas ...
 ... ils sont masqués ...

Question n° 13 : 2 point

Complétez le tableau suivant.

Soient	Complexes à champ fort donc à spin <i>faibles</i> . ?		Complexes à champ faible donc à spin <i>élevés</i> ?	
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		
Nom	<i>hexa cyano -ferrate III</i>	<i>hexa cyano -ferrate II</i>	<i>hexa aquo fer III</i>	<i>hexa aquo fer II</i>
Schéma de la répartition des e^- d sur les niveaux t_{2g} et e_g				
On donne Δ_o (cm^{-1})	35.000	33.800	13.700	10.400
Nombre d' e^- célibataires	1	0	5	4
Propriétés magnétiques	<i>para \vec{B}</i>	<i>dia \vec{B}</i>	<i>para \vec{B}</i>	<i>para \vec{B}</i>
Propriétés red-ox	<i>oxi</i>	<i>red</i>	<i>oxi</i>	<i>oxi</i>

Question n° 14 : 0.5 point

Trois isomères A B C de formules $C_2H_2Cl_2$ ont des moments dipolaires

A : 1,2 D B : 1,90 D C : 0 D

Par hydrogénation A donne D de formule $C_2H_4Cl_2$

B et C donnent un même composé E isomère de D.

Donnez les trois formules développées :

A	B	C

Question n° 15 : 0,5 point

Classer par ordre d'énergie d'ionisation croissante :

Na , Na⁺ , O , Ne . Justifiez en une ligne

Réponse : 1 : .Na... (C. K. 3. s'... q. e. d. r. ... f.).....
 2 : .Ne... (g. r. a. r. e.).....
 3 : .Na⁺... (p. l. u. s. d. e. p. o. t. e. n. t. i. e. l. ... q. u. e. Na.....
 4 : .O... (t. r. i. s. e. l. e. c. t. r. o. n. i. q. u. e. t. i. f.).....

Question n° 16 : 1.5 point

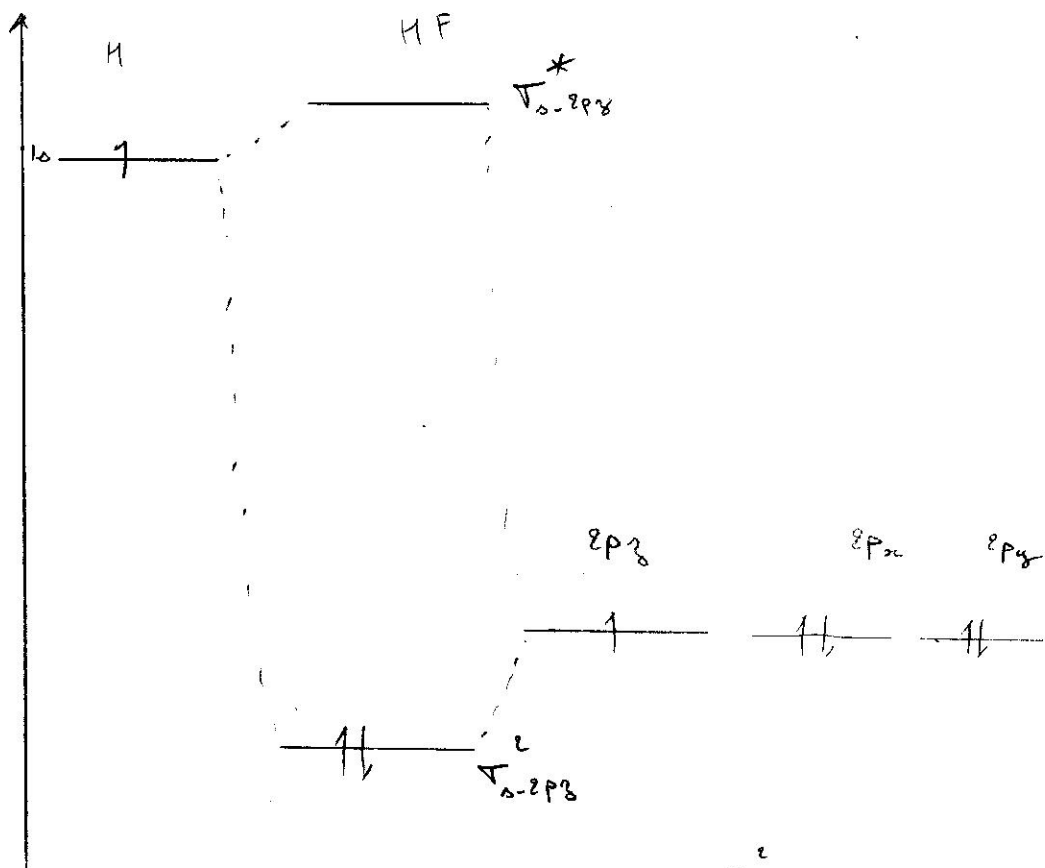
Représentez le diagramme moléculaire (O.M.) de la molécule de fluorure d'hydrogène.

On rappelle que H $1s^1$ (-13,6 eV)

F $2s^2$ (-42,6 eV), $2p^5$ (-18,7 eV)

Commentez votre diagramme succinctement. Comparez au schéma de Lewis.

Caractéristique de cette liaison ?



formation orbitale moléculaire
 par la combinaison des orbitales $1s$ de H et $2p_z$ de F

Lewis $H \times \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{F}} \cdot$, liaison polarisée, on ressemble à orbitale $2p_z$

Question n° 17 : 0,5 point

Classer par ordre de rayon croissant les composés suivants



Réponse : 1 : Mg^{2+} (..10.. e^{-} attirés par ..12.. protons)
2 : Ca^{2+} (..18.. e^{-} attirés par ..20.. protons)
3 : Ar (..18.. e^{-} attirés par ..18... protons)
4 : Br^{-} (..35.. e^{-} attirés par ..35.. protons)

Question n° 18 : 4 points

Dans le fluorure de lithium, de structure cristalline identique au chlorure de sodium, l'énergie molaire d'interaction électrostatique E_c d'un ion Li^{+} avec les autres ions qui l'entourent fait intervenir une constante caractéristique A.

- 1) Donner la relation de cette énergie d'interaction coulombienne.
- 2) Justifier rapidement cette relation. Quelle est cette constante A ? Que représente-t-elle ?
- 3) Calculer numériquement E_c avec les valeurs suivantes (résultat en $kJ.mole^{-1}$)

On donne $A = 1,748$

$r^{+} = 0,060 \text{ nm}$

$r^{-} = 0,136 \text{ nm}$

- 4) Représentez graphiquement l'énergie réticulaire d'un cristal ionique en fonction de r. Donnez succinctement la définition des différentes formes d'énergie intervenant dans la cohésion du cristal.

1) $E_c = - \frac{N e^2 A}{4\pi \epsilon_0 r}$ = etc de Madelung

Réservé au
secrétariat

NOM et Prénoms : _____

(en caractères d'imprimerie)

Epreuve de : 1ère ANNEE DE PHARMACIE - MAI 1991
EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

N° de place

Réservé au
secrétariat

SESSION DE MAI 1991

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

FACULTE DE PHARMACIE

1ère ANNEE d'ETUDES

EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

Note

VERIFIEZ QUE VOTRE FASCICULE COMPORTE BIEN 10 PAGES NUMEROTEES DE 1 à 10

DUREE DE L'EPREUVE : 1 H - 20 POINTS - PR. H. PINATEL

TABLEAU DES CONSTANTES LES PLUS COURANTES

c	Vitesse de la lumière dans le vide : 299 792 458 m.s ⁻¹
e	Charge élémentaire : 1,60218.10 ⁻¹⁹ C
G	Constante de gravitation : 6,673.10 ⁻¹¹ N.m ² .kg ⁻²
h	Constante de Planck : 6,6261.10 ⁻³⁴ J.s
k	Constante de Boltzmann : 1,38066.10 ⁻²³ J.K ⁻¹
m ₀	Masse de l'électron : 9,1094.10 ⁻³¹ kg
m _n	Masse du neutron : 1,67493.10 ⁻²⁷ kg
m _p	Masse du proton : 1,67263.10 ⁻²⁷ kg
N _A	Nombre d'Avogadro : 6,0221.10 ²³ mol ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits : 8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
R _∞	Constante de Rydberg : 1,09737315.10 ⁷ m ⁻¹
u	Unité de masse atomique : 1,66054.10 ⁻²⁷ kg = 931,493 MeV
ε ₀	Permittivité du vide : 8,854188.10 ⁻¹² F.m ⁻¹
μ ₀	Perméabilité du vide : 1,256637.10 ⁻⁶ H.m ⁻¹

Question n° 1 : 0,5 point

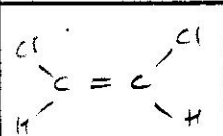
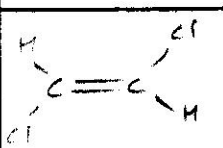
Définition d'une surface nodale :

surface (ou ligne ou point) de la représentation graphique de ψ qui réunit l'ensemble des points où ψ s'annule

Question n° 2 : 0,5 point

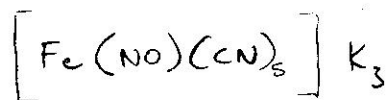
Le dichloro 1-2 éthylène a deux stéréoisomères dont les points d'ébullition sont 48°C et 60,5°C.

Attribuez à chacun son point d'ébullition. Expliquez cette attribution.

Formule	pt E.	Explication
	60,5	se comporte comme un dipôle → création de liaisons de van der Waals entre molécules
	48	pas de moment dipolaire → - d'affinité avec les autres molécules.

Question n° 3 : 0,5 point

Formule du pentacyanonitrosyl ferrate II de potassium ou nitroprussiate de potassium :



Question n° 4 : 0,5 point

Structure électronique des éléments suivants (schéma de Lewis) :
Azote - Chrome - Krypton :

Question n° 5 : 0,5 point

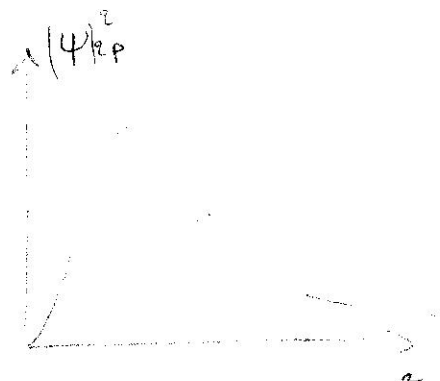
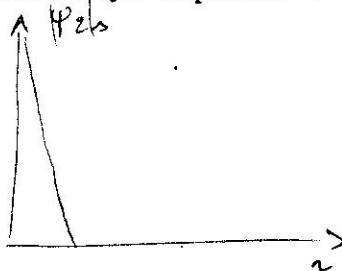
La probabilité de présence d'un électron 2 s à l'emplacement du noyau est-elle nulle ou non nulle ?

R : *non nulle*

La probabilité de présence d'un électron 2 p à l'emplacement du noyau est-elle nulle ou non nulle ?

R : *nulle*

Justifiez vos réponses :



$|\psi|^2$ = proba de présence
présence modérée

Question n° 6 : 1 point

Répondre par augmente ou diminue.

Dans un groupe, quand Z augmente la polarisabilité des anions augmente ou diminue ?

R :

Dans un groupe, quand Z diminue le pouvoir polarisant du cation augmente ou diminue ?

R :

Question n° 7 : 0,5 point

a) Dans l'expérience de Stern et Gerlach, des atomes d'argent passent dans un champ magnétique homogène ou inhomogène ?

R : *inhomogène*

b) Justifiez votre réponse. Que prouve cette expérience ?

Question n° 8 : 1 point

Une masse de 1 kg a une vitesse de 1 m.s^{-1}

1) Calculez sa longueur d'onde de de Broglie (en mètre) :

2) Peut-on observer des phénomènes d'interférences pour ces ondes ?
Expliquez.

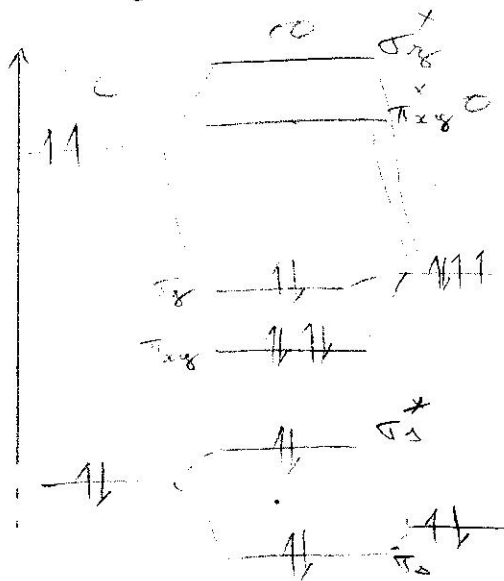
Question n° 9 : 1 point

Représentez, comparez et commentez succinctement les diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires du mono-oxyde de carbone et du mono-oxyde d'azote.

Attribuez leurs les données expérimentales suivantes :

$\Delta H^\circ = 1070 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et 677 kJ.mole^{-1}

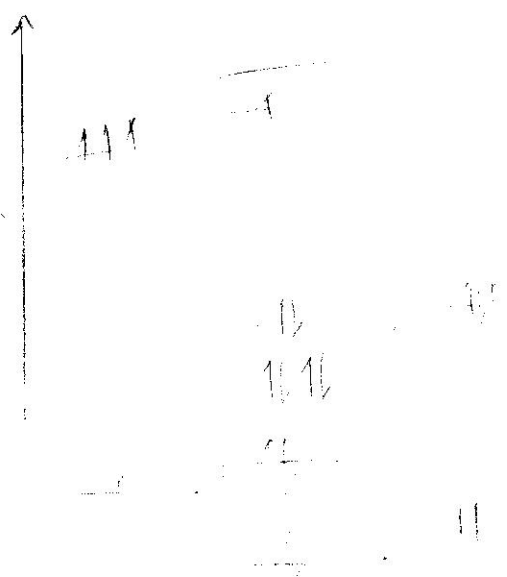
longueur de liaison 1.12 et 1.16 Å.



OL = 3

L = 1,12

$\Delta H = 1070$



OL = 5

L = 1,16

$\Delta H = 677$

Question n° 10 : 2 points

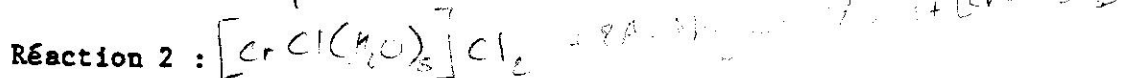
On peut préparer trois formes du complexe de formule globale $CrCl_3(H_2O)_6$ qui diffèrent par leurs couleurs, l'une est violette, les deux autres vertes.

L'action du nitrate d'argent montre que la forme violette a trois ions Cl^- ionisables, les formes vertes ont 1 et 2 ions chlorures ionisables.

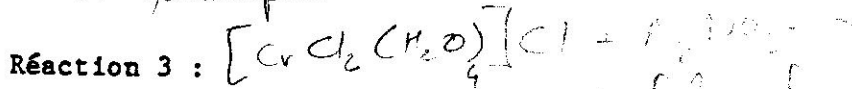
- Equilibrez les trois réactions correspondantes. Commentez. De quel type d'isomérisation s'agit-il ?
- Sous chaque forme donnez le nom chimique exact.



Solisme de hexa-aqua chrome III



Solisme de penta-aqua chloro chrome III



Solisme de tétra-aqua dichloro chrome III

Commentaire :

ion Cl^- complexé de Cr n'est pas libre et ne possède plus les 3 propriétés Cl^- est masqué.

Question n° 11 : 2 points

Donnez dans le tableau ci-dessous les degrés d'oxydation et la géométrie des oxo-anions de l'iode à partir de la théorie VSEPR. (Classez par D.O. croissant) et indiquez distinctement les doublets liants et non liants.

DO	Formule et nom	VSEPR	Géométrie de la molécule
+I	IO^- ion hypoiodite	AX_1E_3	linéaire
+III	IO_2^- ion iodite	AX_2E_2	en angleuse
+V	IO_3^- ion iodate	AX_3E_1	pyramide trigonale
+VII	IO_4^- periodate	AX_4	tétraédrique

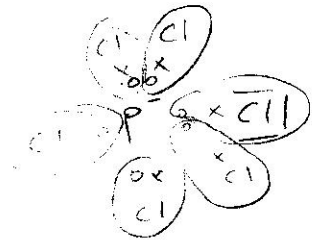
Question n° 12 : 2 points

Le pentachlorure de phosphore se rencontre à l'état de vapeur. A l'état solide, par contre, on a affaire à un mélange équimoléculaire d'ions PCl_4^+ et PCl_6^- .

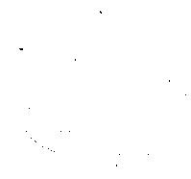
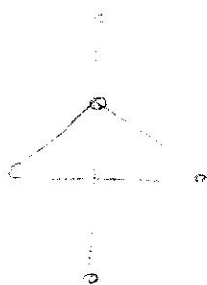
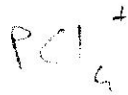
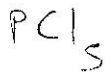
- a) Donnez les représentations de Lewis de ces ions et l'hybridation du P.
- b) Précisez les structures de PCl_5 , PCl_4^+ et PCl_6^- à partir de la théorie VSEPR de Gillespie. Représentez les.



hybridation sp^3
tétraèdre



hybridation sp^3d^2
octaèdre



Question n° 13 : 4 points

A l'état naturel, le carbone contient deux isotopes ^{12}C et ^{13}C (les plus abondants). Quels sont les pourcentages respectifs de ces deux isotopes dans un échantillon de carbone dont la masse atomique est 12,01112 ?

On donne $^{12}\text{C} = 12,0000 \text{ U}$
 $^{13}\text{C} = 13,0034 \text{ U}$

$$\begin{cases} X \cdot 12 + Y \cdot 13,0034 = 12,01112 \\ X + Y = 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} X = 1 - Y \\ 12 = 12Y + 13,0034Y = 12,01112 \end{cases}$$

$$1,0034 Y = 0,01112$$

$$Y = \frac{0,01112}{1,0034}$$

$$Y = 1,1\%$$

$$X = 98,9\%$$

Question n° 14 : 4 points

Calculer les valeurs limites du rapport r_c/r_a pour les indices de coordination 6 et 8.

On raisonnera dans un plan contenant le centre du cation et les centres d'un maximum d'anions tangents entre eux.

(notation sur les schémas, le raisonnement et les résultats).

r_c : rayon cationique

r_a : rayon anionique.

pour indice 8 :

sur la diagonale du cube

$$2r_c + 2r_a = a\sqrt{3}$$

$$\text{sur le côté} : a \geq 2r_a$$

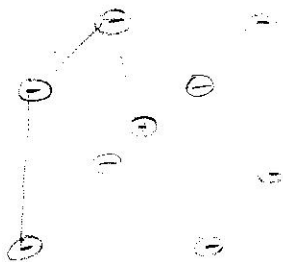
$$\sqrt{3}a \geq 2\sqrt{3}r_a$$

$$2r_c + 2r_a \geq 2\sqrt{3}r_a$$

$$r_c + r_a \geq \sqrt{3}r_a$$

$$r_c \geq (\sqrt{3}-1)r_a$$

$$\frac{r_c}{r_a} \geq 0,732 \quad \text{et} \quad r_a \geq r_c \quad \frac{r_c}{r_a} \leq 1$$



pour indice 6

$$\frac{r_c}{r_a} \leq 0,732$$

$$4(r_c + r_a) = a$$

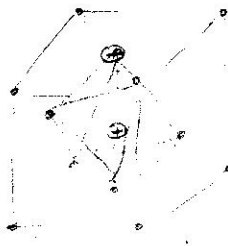
sur diagonale d'une face

$$4r_a \leq a\sqrt{2}$$

$$4r_a \leq 2\sqrt{2}(r_c + r_a)$$

$$\text{et} \quad r_c \geq (4 - 2\sqrt{2})r_a$$

$$\frac{r_c}{r_a} \geq \frac{4 - 2\sqrt{2}}{2\sqrt{2}} \quad \frac{r_c}{r_a} \geq 0,414$$



NOM et Prénoms :

(en caractères d'imprimerie)

1ère ANNEE DE PHARMACIE - MAI 1989

Epreuve de : EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

N° de place

SESSION DE MAI 1989

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

FACULTE DE PHARMACIE

1ère ANNEE d'ETUDES

EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

LIRE ATTENTIVEMENT LES RECOMMANDATIONS SUIVANTES

REPENDRE AUX QUESTIONS UNIQUEMENT DANS LES CADRES
RESERVES AUX REPONSES-LA PLACE Y EST SUFFISANTE POUR LA
REPOSE ATTENDUE

ECRIRE TRES LISIBLEMENT

TOUTE REPOSE RATUREE NE SERA PAS PRISE EN COMPTE

NE RIEN ECRIRE DANS LES PETITS CADRES CARRES

TRACER LES DIAGRAMMES AVEC SOIN - LEUR QUALITE SERA PRISE
EN COMPTE.

VERIFIEZ QUE VOTRE FASCICULE COMPORTE BIEN 8 PAGES NUMEROTEES DE 1 à 8

**Je certifie avoir vérifié que mon fascicule comprend bien pages
numérotées de 1 à 8.**

DUREE DE L'EPREUVE : 1 H - 20 POINTS - PR. J.L. BRAZIER

Note

QUESTION N°1

Tracer le diagramme c-log correspondant à la mise en solution dans l' eau d' un acide faible AH -{ utiliser le papier millimétré }

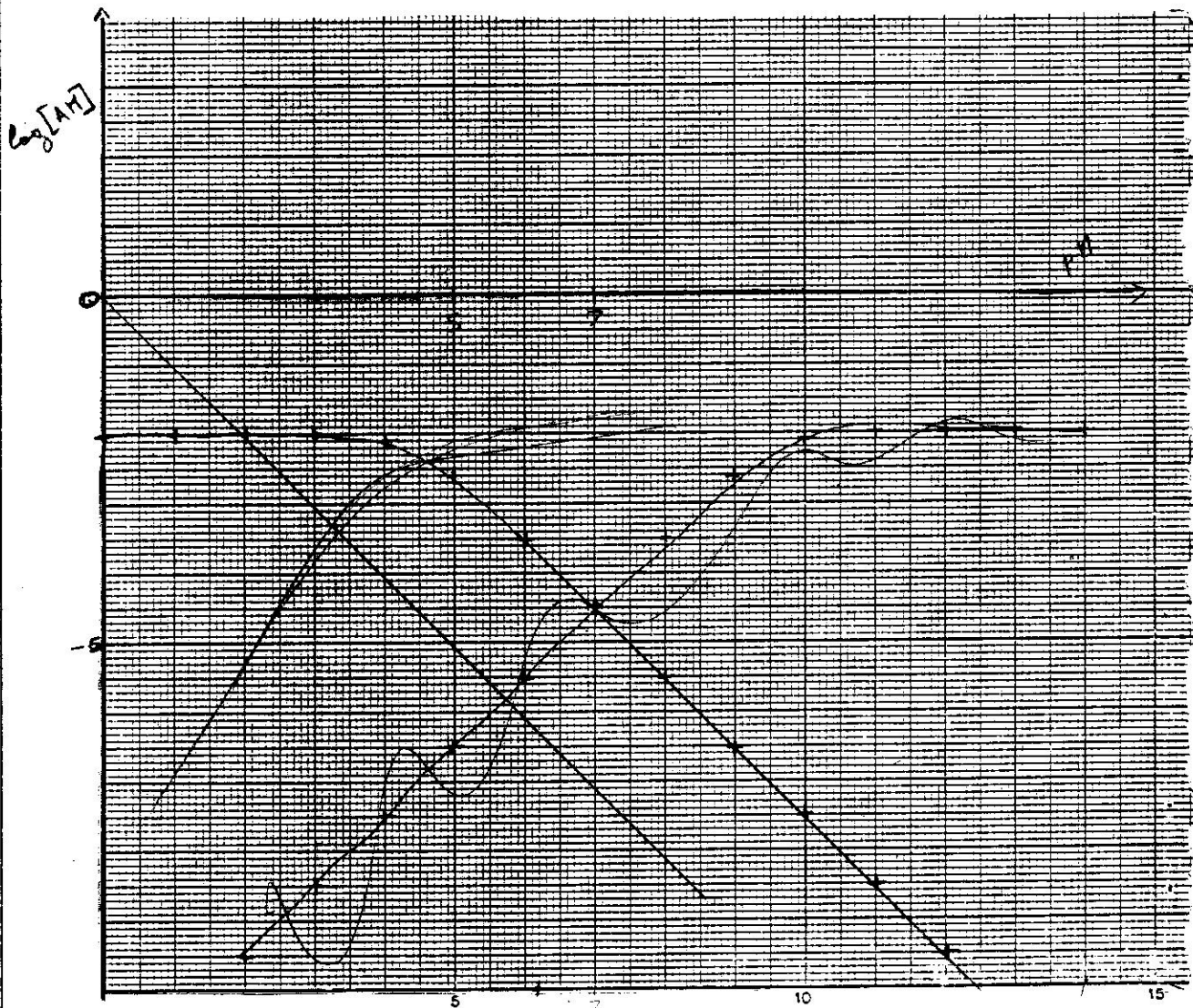
on donne : $K_{eau} = 10^{-14}$

$K_a (AH/eau) = 10^{-4,5}$

$[AH] = 10^{-2}$ mole/litre

Inscrivez sur le diagramme toutes les légendes utiles pour sa compréhension

REPONSE N°1



QUESTION N°2

A partir du diagramme c-log que vous avez tracé **déterminer le pH**

a) de la solution de AH à 10^{-2} mole /litre dans l' eau

b) de la solution de A⁻ à 10^{-2} mole/litre dans l' eau

REPONSE N°2

FORMULE JUSTIFICATIVE

A

PH =

PORTER CE POINT SUR LE DIAGRAMME

B

FORMULE JUSTIFICATIVE

PH =

PORTER CE POINT SUR LE DIAGRAMME

QUESTION N°3

Calculer le pH de la solution de AH à 10^{-2} mole / l

REPONSE N°3

FORMULE:

Calculs et résultat

pH =

QUESTION N°4

Soit la réaction :
saccharose + eau $\xrightleftharpoons[2]{1}$ glucose + fructose

pour laquelle $\Delta G^\circ = -27.6 \text{ KJ.mol}^{-1}$

a) la réaction est elle spontanée dans les conditions standard ?

b) calculer la constante d'équilibre. On donne $R=8.31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

REPONSE N°4

a) LA REACTION EST /

SPONTANEE ~~NON SPONTANEE~~

Rayer la mention fausse

Car: $\Delta G < 0$

b) CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE/

EQUATION

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$

CALCUL

$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = 6,32 \cdot 10^4$

$$K = \frac{[g_{sacc}][fruct]}{[glc][sacc]}$$

DONC

$K = 6,32 \cdot 10^4$

On peut en déduire que:

la réaction se dirige vers la droite

QUESTION N°5

Quelle relation existe t'il entre Q_p et Q_v ?

REPONSE N°5

$Q_p = Q_v + \Delta n RT$



QUESTION N°6

ΔH varie avec la température selon la fonction suivante :

REPONSE N°6

--

--

QUESTION N°7

$Zn(OH)_2$ est un hydroxyde amphotère , il présente donc deux produits de solubilité. Formuler ces deux produits de solubilité

REPONSE N°7

PREMIER PRODUIT DE SOLUBILITE

REACTION
FORMULE DU PS

X

DEUXIEME PRODUIT DE SOLUBILITE

REACTION
FORMULE DU PS

QUESTION N°8

Dans le diagramme de Pourbaix du fer la frontière qui sépare les domaines d'existence de Fe^{++} et $Fe(OH)_3$ est oblique
Calculer l'équation de cette frontière/

on donne $E^0_{Fe^{III}/Fe^{II}} = 0.77$ Volt

$PS_{Fe(OH)_3} = 10^{-38} \text{ mol}^4 \cdot l^{-4}$

La concentration en espèces solubles est égale à 1 mol/l

REPONSE N°8

EQUATION DE LA REACTION

CALCULS

EQUATION DE LA FRONTIERE

QUESTION N°9

Equilibrer la réaction d'oxydation du (Fe_{II}) en (Fe_{III}) par l'ion bichromate en milieu acide

REPONSE N°9

DEMI REACTION DU COUPLE (Fer)

DEMI REACTION DU COUPLE (CHROME)

REACTION GLOBALE

QUESTION N°10

Calculer le potentiel normal apparent du couple (chrome) à pH=2 .
on donne $E^\circ (\text{CrVI/CrIII}) = 1.33 \text{ V}$

REPONSE N°10

EQUATION DE LA REACTION

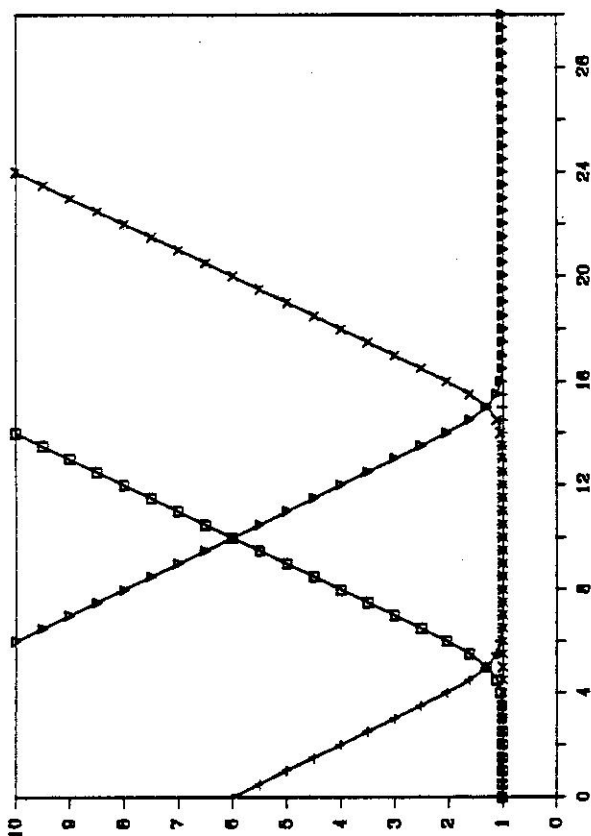
Calcul.....

donc

QUESTION N°11

Sur le diagramme c-log suivant correspondant à la réaction entre deux couples Donneur/Accepteur, repérer et indiquer : pK_{eq} ; PX_{eq} ; pQ .
En donner les valeurs numériques:

REPONSE N°11



$pK_1 =$	$pK_2 =$
$pX_{eq} =$	
$pK_{eq} =$	$pQ =$
Concentration initiale =	

Réservé au
secrétariat

NOM et Prénoms : _____

(en caractères d'imprimerie)

Epreuve de : 1ère ANNEE DE PHARMACIE - MAI 1990
EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GÉNÉRALE

N° de place

Réservé au
secrétariat

SESSION DE MAI 1990
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I
FACULTE DE PHARMACIE

1ère ANNEE d'ETUDES
EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

LIRE ATTENTIVEMENT LES QUESTIONS
NE REpondRE QUE DANS LES CADRES RESERVES AUX REponses
TOUT CE QUI EST EN DEHORS DES CADRES N' EST PAS PRIS EN
CONSIDERATION

ECRIRE LISIBLEMENT
PAS DE RATURE DANS LE TEXTE

LA PRESENTATION ET LA PRECISION DU GRAPHE
SONT IMPORTANTES

Note

VERIFIEZ QUE VOTRE FASCICULE COMPORTE BIEN 7 PAGES NUMEROTEES DE 1 à 7

Je certifie avoir vérifié que mon fascicule comprend bien pages
numérotées de 1 à 7.

DUREE DE L'EPREUVE : 1 H - 20 POINTS - PR. J.L. BRAZIER

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ(\text{CO})_g &= -109 \text{ KJ.mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_g &= -268 \text{ KJ.mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\circ(\text{HCOOH})_g &= -408 \text{ KJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

EQUATIONS ET CALCUL:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_f^\circ(\text{HCOOH})_g - \Delta H_f^\circ(\text{CO})_g - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_g \\ &= -408 + 268 + 109 \\ &= -31 \text{ KJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

2

RESULTAT:

1

QUESTION 3

SOIT LA REACTION : $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)}$ La constante d'équilibre K_p est égale à $0,5 \cdot 10^2$ à 298°K

Quelle est la valeur de la variation d'enthalpie libre de la réaction?

Quelle conclusion peut on tirer de ce résultat ?

$$\begin{aligned}\ln K &= -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \\ \text{donc } \Delta G^\circ &= -\ln K \cdot RT \\ &= -0,5 \cdot 10^2 \cdot 8,31 \cdot 298 = -12,38 \text{ J}\end{aligned}$$

2

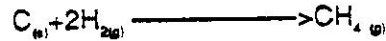
 $\Delta G^\circ < 0$, la réaction est spontanée à température normale.

1

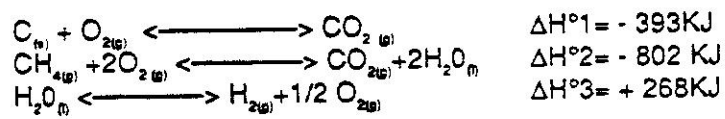
QUESTION 1

1.

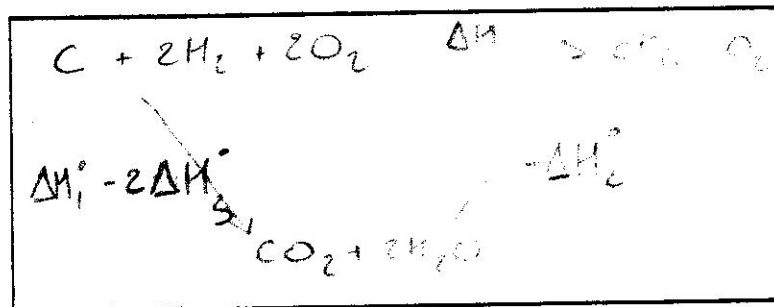
CALCULER LA VARIATION D'ENTHALPIE ΔH° DE LA REACTION



connaissant les variations d'enthalpies des réactions suivantes

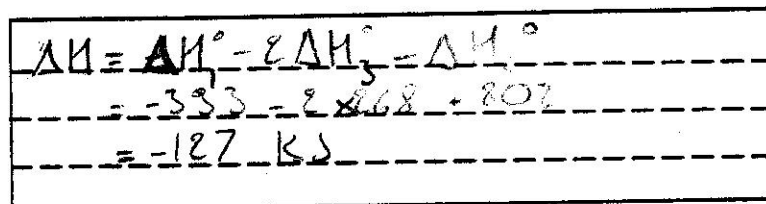


SCHEMA



2	1
---	---

CALCULS:



1

RESULTAT:

1

QUESTION 2

CALCULER LA VARIATION D'ENTHALPIE ΔH° DE LA REACTION



connaissant les enthalpies standard de formation des composés

QUESTION 4

Calculer le pH correspondant à la précipitation quantitative de $\text{Fe}(\text{OH})_3$,

on donne $\text{pPS}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$

EQUATIONS ET CALCULS

2	
---	--

RESULTAT:

1

QUESTION 5

Donner l'équation, les bornes, la signification de la frontière représentant l'équilibre entre $\text{Fe}(0)$ et $\text{Fe}(\text{II})$ (diagramme de Pourbaix)

conditions:

concentration en espèces solubles: 0.1 mol/l

$E^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})) = -0.44 \text{ volt}$

$\text{pPS}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$

EQUATION:

1

BORNES:

2	
---	--

SIGNIFICATION DE LA FRONTIERE

1

QUESTION 6

Calculer le potentiel apparent du couple $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$ à $\text{pH} = 2$

le potentiel normal de ce couple est $E^\circ = 0.52$ volt

EQUATIONS ET CALCULS:

2 1

2 1

RESULTAT:

1

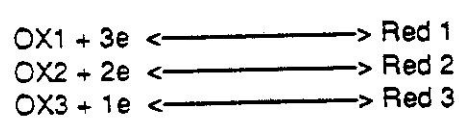
QUESTION 7

Démontrer la relation existant entre pM et pH exprimant la solubilité d'un hydroxyde simple du type $\text{M}(\text{OH})_n$ dans l'eau.

2 1

QUESTION 8

Soit les couples oxydo réducteurs suivants



$$\begin{array}{l} E^{\circ 1} = 0.92 \text{ volt} \\ E^{\circ 2} = 0.36 \text{ volt} \\ E^{\circ 3} = 1.09 \text{ volt} \end{array}$$

OX1 peut il oxyder Red2 ?

Pour répondre calculer:

la constante d' équilibre

1

la quantitativité

1

conclusion

1

Calculer le potentiel d' équilibre du système

2 1

Peut il y avoir réaction entre OX1 et Red 3 ?

1

JUSTIFIER VOTRE REPONSE.

1

QUESTION 9

On donne le produit de solubilité du dichlorure de plomb : $pPS = 4.1$

Quelle est la solubilité de ce sel ?

EQUATIONS ET CALCULS:

--

2	1
---	---

RESULTATS:

--

1

QUESTION 10

Tracer sur la feuille de papier millimétré jointe le diagramme C log correspondant à la dissolution de l'acide chlorobenzoïque dans le méthanol (CH_3OH)

la concentration de l'acide est : 10^{-2} mol/l

son pK_a dans le méthanol est : $pK_a = 3$

la constante d'autoprotolyse du méthanol est : $pK_{CH_3OH}^T = 16$

SUR LE DIAGRAMME déterminer le pH de la solution:

a) 10^{-2} mol/l d'acide chlorobenzoïque

b) 10^{-2} mol/l de chlorobenzoate de sodium

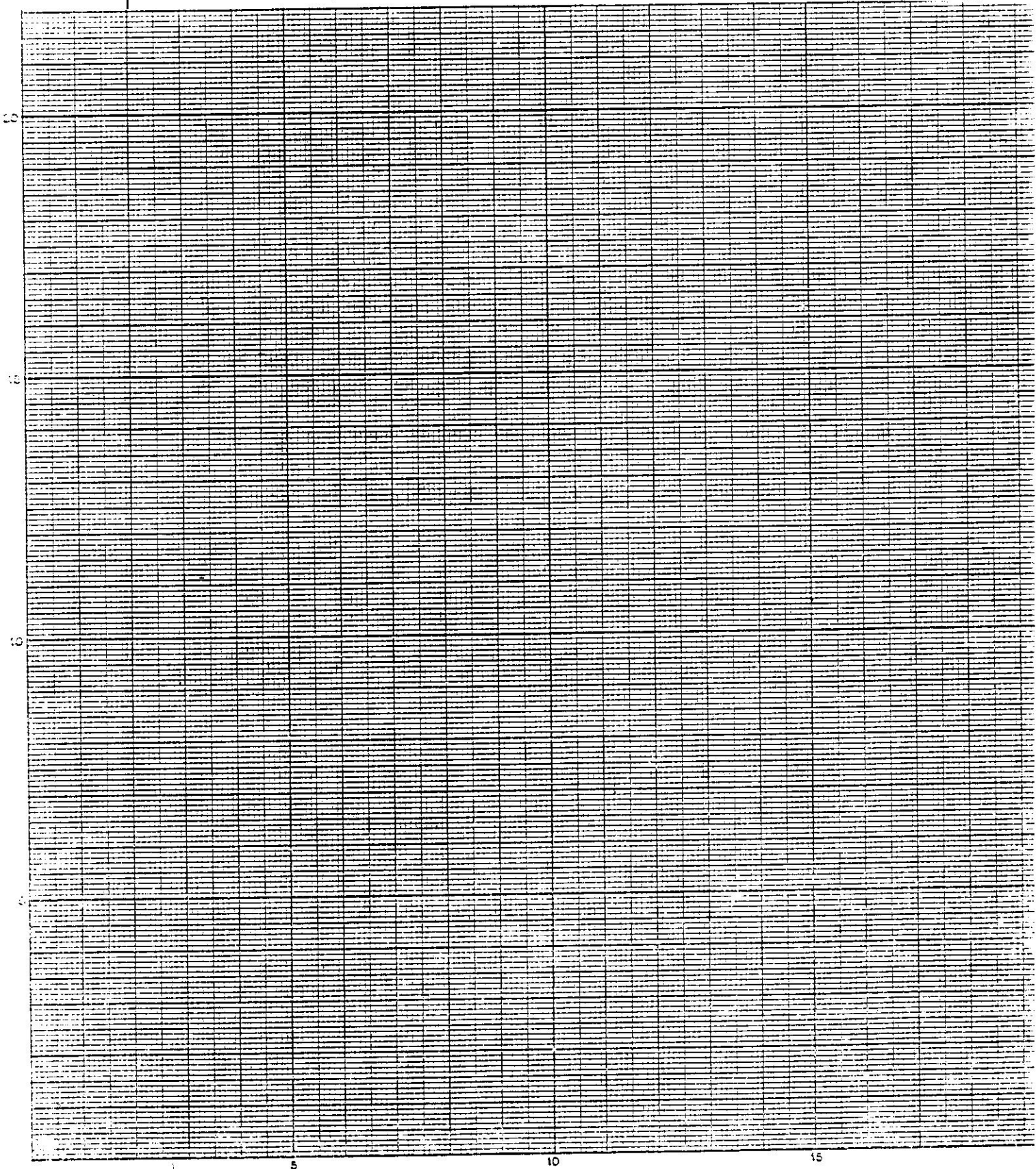
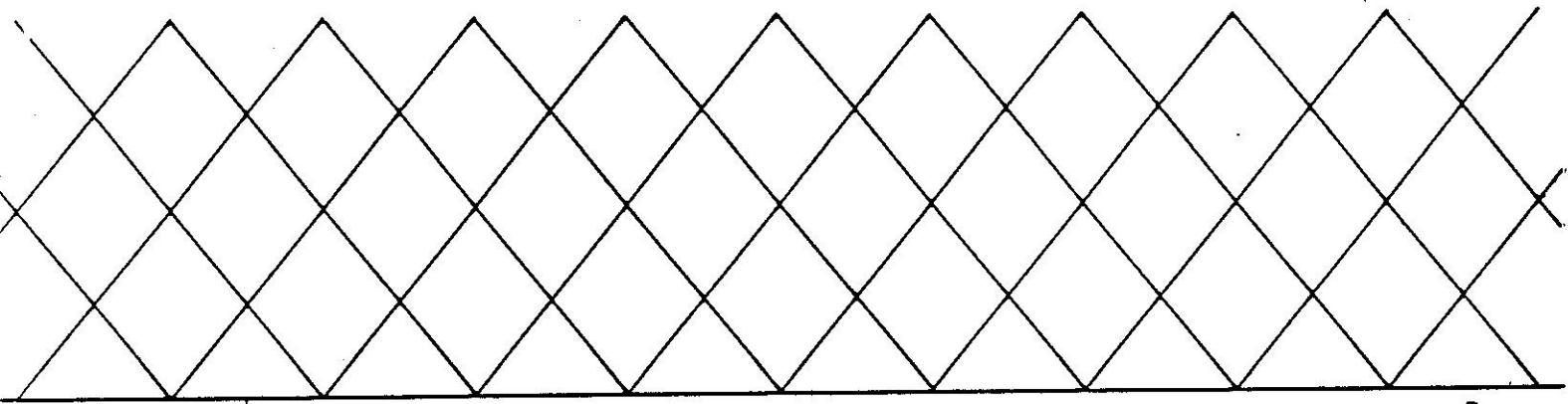
5

.

0.5

0.5

pH a =	pHb =
--------	-------



NOM.....

ANONIMAT

Prenom.....

CHIMIE PHYSIQUE GENERALE - PR. BRAZIER

EPREUVE DE CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

PROFESSEUR J.L. BRAZIER

DUREE UNE HEURE

JUIN 1991

N' écrire que dans les cadres réservés à cet effet

Ecrire correctement et lisiblement

La présentation sera prise en compte

Apportez un soin particulier aux diagrammes

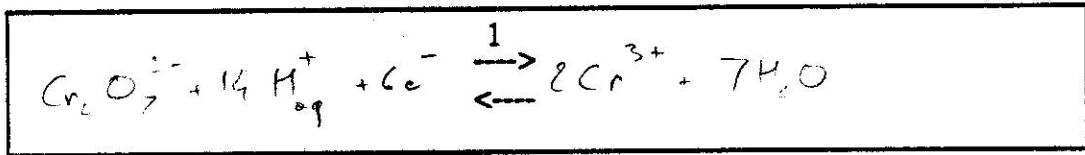
LE FASCICULE CONTIENT pages

Ne pas signer la copie : CONSERVER L'ANONIMAT

NOTE

--

1- Ecrire la réaction au cours de laquelle l'ion bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) se transforme en ion chromique (Cr^{3+}):



1 2

Dans le sens (1) cette réaction est une réaction de

réduction

1

Le potentiel normal du couple engagé dans cette réaction est : $E^0 = 1.33 \text{ V}$
 Démontrez la relation existant entre le potentiel E et le pH

DEMONSTRATION

$$K = \frac{|\text{Cr}^{3+}|^2}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}} \quad E = E_0 - \frac{0.06}{6} \log K$$

$$E = E_0 - 0.01 \log \frac{|\text{Cr}^{3+}|^2}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|} - 0.01 \cdot 14 \cdot \text{pH}$$

\downarrow $|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| = |\text{Cr}^{3+}|^2$

1 2 3

RELATION ; E = f(pH)

$$E = E^0 - 0,14 \text{ pH}$$

1

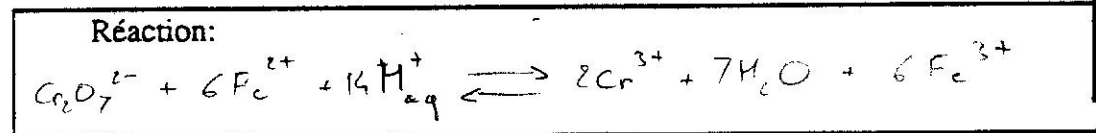
A quel pH faut il se placer pour que le potentiel normal apparent du couple contenant le chrome soit égal à $E^0 = 1.15 \text{ V}$?

Calcul et résultat:

$$1,15 = 1,33 - 0,14 \text{ pH} \Leftrightarrow \text{pH} = 1,29$$

1 2 3

A ce pH quelle est la constante d'équilibre de la réaction entre l'ion bichromate et l'ion ferreux sachant que $E^0_{(\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III})} = 0.77 \text{ V}$?



1 2

Formule :

$$\log K = \frac{n_1 n_2 (E_1 - E_2)}{0,06}$$

Calculs:

$$\log K = \frac{1 \cdot 1 \cdot (1,33 - 0,77)}{0,06} =$$

Resultats

$$K = 10^{+56}$$

La réaction est elle quantitative ?

OUI

NON

Car la quantitativité est égale à :

Q =	Q =
Formule	Résultat

2 - Sur la feuille de papier millimétré jointe ,tracer le diagramme C log de l' acide AH dans le solvant SH,

on donne $pK_{AH/SH} = 6$

$$K_{sh} = 10^{-20}$$

$$Ca = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Tracer le diagramme avec le plus grand soin, faire apparaitre toutes les légendes explicatives.

Sur le diagramme déterminer le pH de la solution 0.001N du sel de sodium de l' acide AH -(pointer sur le diagramme)-

Résultat:

$$pH = 11,5$$

1 2

1

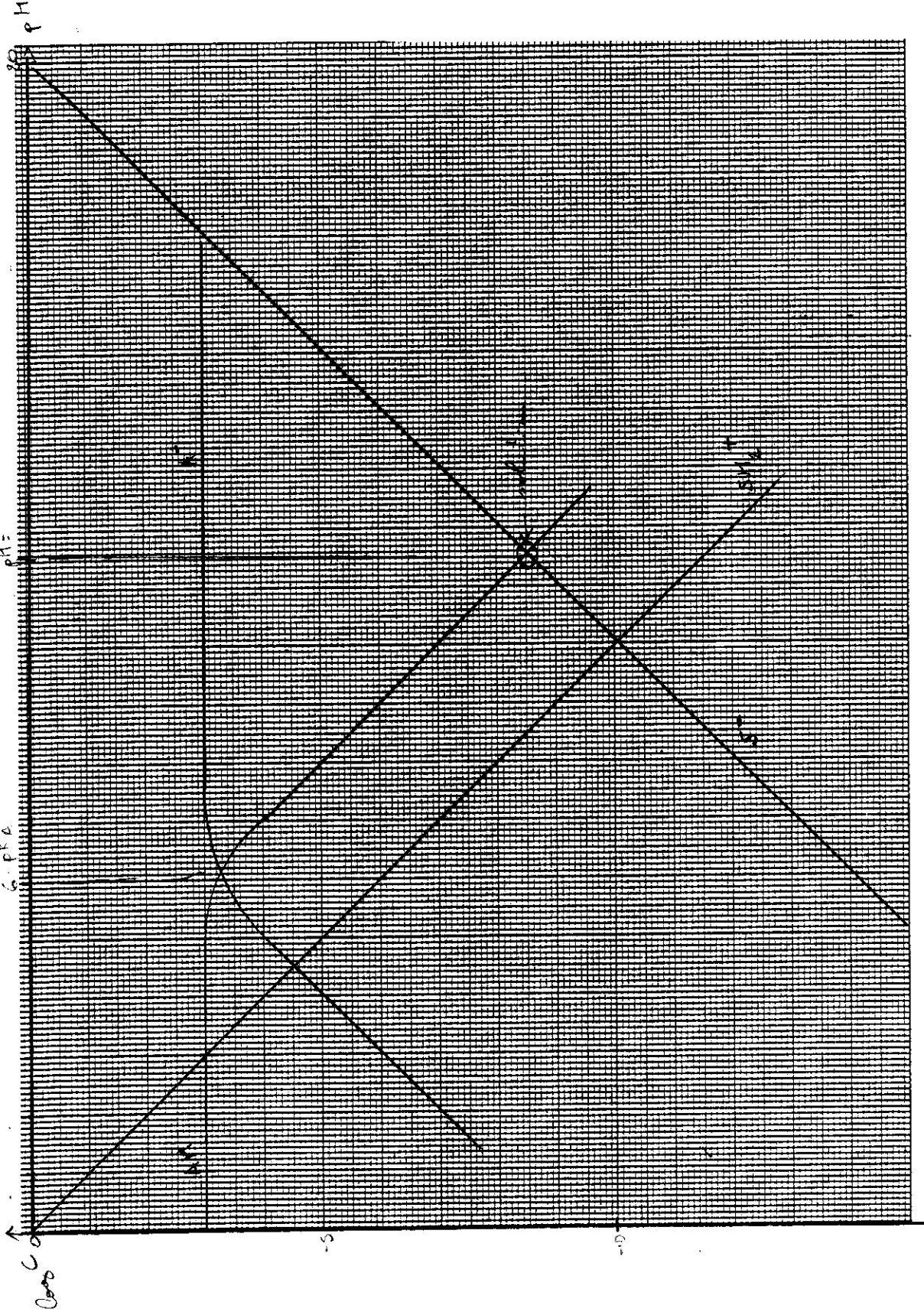
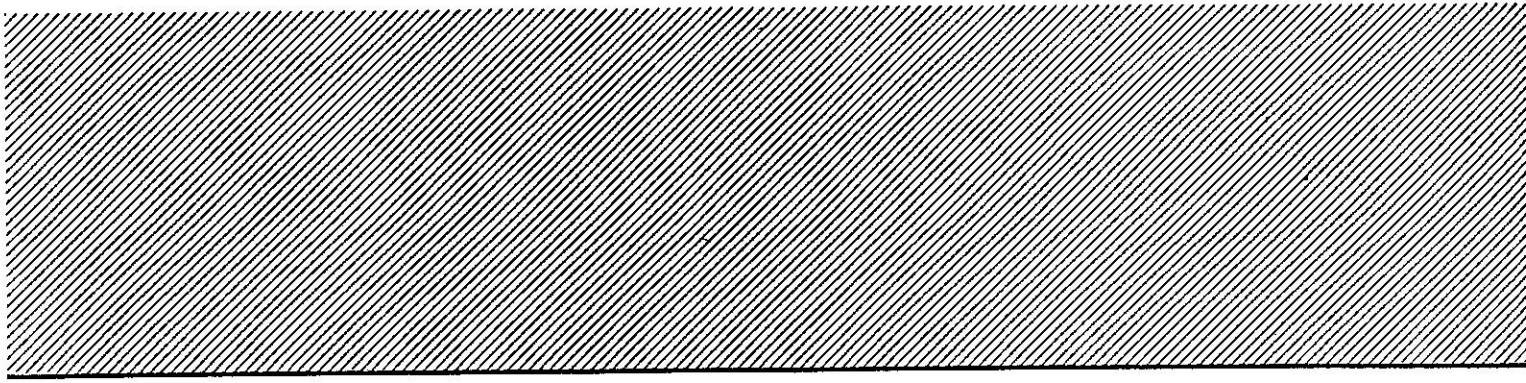
1

1

1

1

1



1 à 7



Calculez le pH de la solution 0.1N de l'acide AH dans le solvant SH

formule:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log c_A)$$

1

Résultat:

$$pH = \frac{1}{2} (6 - \log 0,1) = 3,5$$

1

On mélange en quantités équivalentes l'acide AH (0.01N) et la base forte B.

Quel type d'espèce chimique obtient t'on ?

une base faible

1

Quel est le pH de la solution ainsi obtenue :

formule :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$$

1

Résultat :

$$pH = \frac{1}{2} (6 + 20) = 13$$

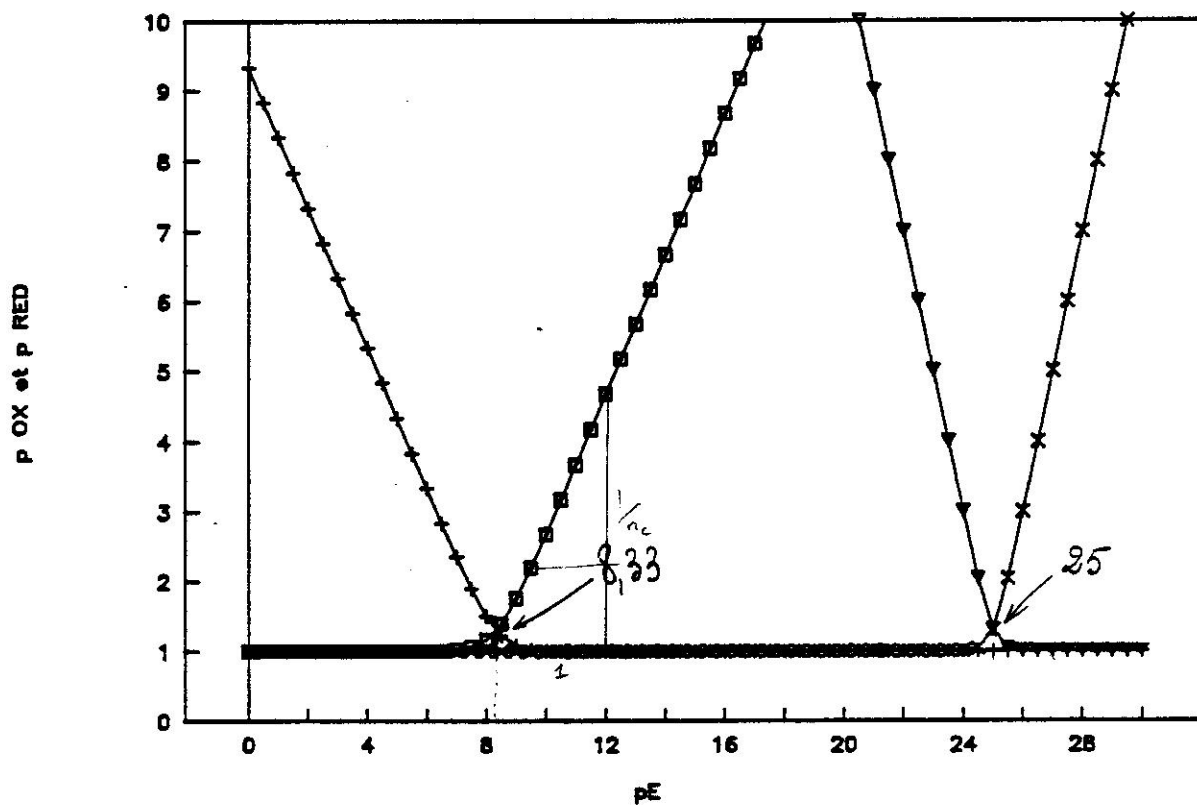
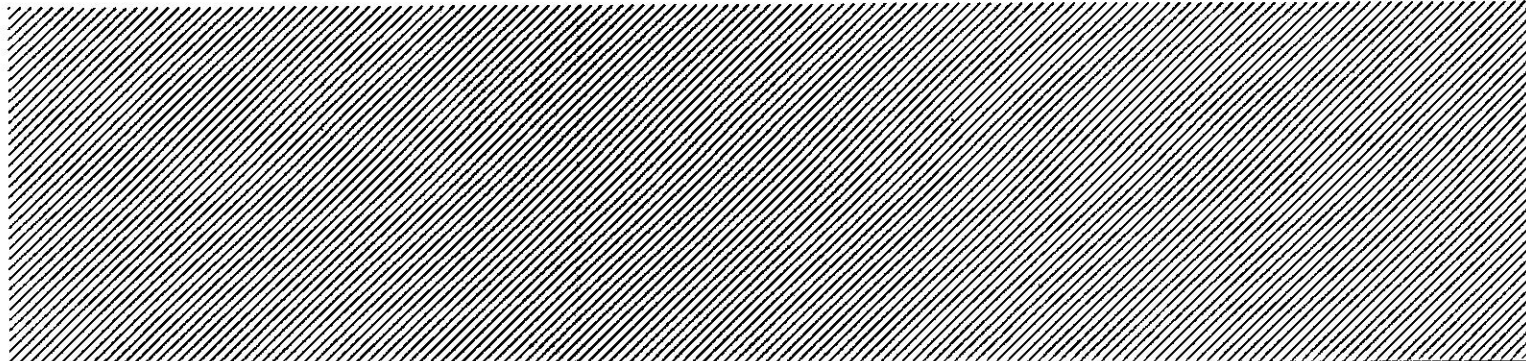
1

3 - Sur le diagramme C log entre deux couples redox donné ci dessous : mettre les légendes explicatives et déterminer:

n1	
n2	
Keq	
Q	
E eq	$\frac{0,01}{2} \cdot (25 - 8,33) = 0,5 \text{ V.}$

Pointer ces valeurs sur le diagramme

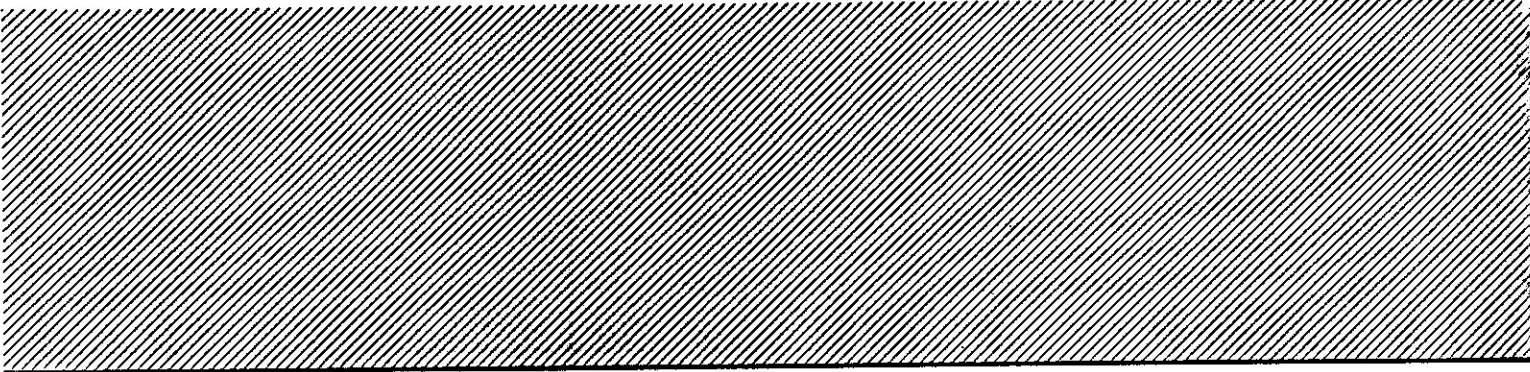
1 à 5



- 1
- 2
- 3

5- A 25°C la saponification du propionate de méthyle (0.02 mol/l) par la soude donne les concentrations d'alcool suivantes:

temps (s)	0	180	240	300	360
alcool x 10 ⁻³ mol/l		7.86	9.27	10.38	11.28



Montrer que la réaction est d'ordre 2

1	2
3	4

Calcul de la constante de vitesse à 25°C:

1

Calcul du temps de demi réaction :

1

1

6 - Donner l'organigramme des opérations à mettre en oeuvre pour mettre en évidence une catalyse acide base spécifique par les protons:

.....

.....

.....

.....

.....

1 à 6

7 -Une solution contient 36.5 g/l d'acide chlorhydrique et des ions ferriques en solution.
Quelle quantité de soude normale doit on ajouter à 100 ml de cette solution pour obtenir la précipitation quantitative du fer ferrique.
on donne

$$H = 1$$

$$Cl = 35.5$$

$$P_s \text{Fe(OH)}_3 = 10^{-38} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

1 2

1 2

1 2

~~FIN~~