

ÉPREUVE DE CHIMIE

(CH 251)

Durée: 1 h 30

Ce sujet comporte 2 pages.

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées.

Une présentation claire et une rédaction soignée seront appréciées.

Tout résultat numérique non accompagné de son unité sera considéré comme faux.

L'exactitude et la précision des calculs sont prises en compte dans la notation.

Il ne sera tenu compte que des réponses justifiées.

I (6,5 points/20)

Le sulfure de plomb PbS est un composé ionique qui cristallise dans une structure de type chlorure de sodium NaCl, sa masse volumique à 25 °C est de 7600 kg m⁻³ et sa masse molaire est égale à 239,25 g mol⁻¹.

1°) Sans faire de schéma, décrire la structure du sulfure de plomb et déterminer le nombre d'ions Pb²⁺ et d'ions S²⁻ dans la maille cubique élémentaire.

2°) Quelle est la définition de la coordinence d'une particule dans un réseau cristallin ?

Déterminer la coordinence des ions Pb²⁺ et celle des ions S²⁻.

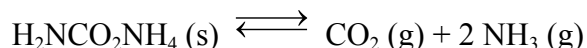
3 °) Calculer l'arête de la maille élémentaire.

4°) Sachant que le rapport des rayons ioniques de Pb²⁺ et de S²⁻ vaut 0,65, déterminer les rayons ioniques de ces ions.

On rappelle que le nombre d'Avogadro, N_A , vaut 6,022 10²³ mol⁻¹.

II (7,5 points/20)

On considère l'équilibre de dissociation du carbamate d'ammonium:



1 °) Quelle est la variance de cet équilibre dans le cas le plus général ?

2°) Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre K° à 373 K en précisant quelle approximation est nécessaire à ce calcul.

3°) Dans un récipient de volume invariable égal à 2 L, on introduit 5 g de carbamate d'ammonium solide. Après avoir éliminé l'air par pompage, on porte le récipient clos à la température de 373 K. Calculer la pression totale dans le récipient et la masse résiduelle de carbamate d'ammonium lorsque l'équilibre est établi.

On peut négliger le volume de la phase solide devant le volume du récipient et on considère que les gaz sont des gaz parfaits.

Données: - R (constante des gaz parfaits) = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹.

- masse molaire du carbamate d'ammonium: 78,0 g mol⁻¹.

- données thermodynamiques standards à 298 K:

	H ₂ NCO ₂ NH ₄ (s)	CO ₂ (g)	NH ₃ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	- 645, 2	- 393, 5	- 46, 2

$S^\circ(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	166, 1	213, 6	19 2,5
---	-----------	-----------	-----------

III (6 points/20)

Un composé **A**, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, réagit avec le sodium. Par déshydratation sur alumine à 400°C , il donne majoritairement le composé **B**. L'ozonolyse de **B** suivie d'une hydrolyse acide en présence de zinc conduit à la propanone et au propanal. L'hydratation de **B** en milieu acide conduit majoritairement à un composé **C** ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$) différent de **A**.

1°) Déterminer et nommer les composés **A**, **B** et **C**.

2°) Donner le mécanisme de la réaction d'hydratation de **B**.

2°) Qu'obtient-on majoritairement par l'oxydation permanganique de **C** ?

3°) Représenter selon Cram l'isomère **R** du composé **A**.

Remarque importante : la clarté et la précision de l'argumentation seront des éléments déterminants pour la notation.